



面向21世纪课程教材

化工热力学

陈新志 蔡振云 胡望明 编著

化学工业出版社
教材出版中心



面向 21 世纪课程教材

化工热力学

陈新志 蔡振云 胡望明 编著

化学工业出版社
教材出版中心
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

化工热力学/陈新志等编著. —北京: 化学工业出版社,
2001. 4

面向 21 世纪课程教材
ISBN 7-5025-3049-5

I. 化… I. 陈… III. 化工-热力学-高等学校-
教材 IV. TQ013.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 87584 号

面向 21 世纪课程教材

化工热力学

陈新志 蔡振云 胡望明 编著

责任编辑: 骆文敏 刘俊之

责任校对: 洪雅姝

封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 787×960 毫米 1/16 印张 20½ 字数 362 千字

2001 年 4 月第 1 版 2001 年 4 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-3049-5/G · 772

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

《化工类专业人才培养方案及教学内容体系改革的研究与实践》为教育部(原国家教委)《高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划》的 03-31 项目,于 1996 年 6 月立项进行。本项目牵头单位为天津大学,主持单位为华东理工大学、浙江大学、北京化工大学,参加单位为大连理工大学、四川大学、华南理工大学。

项目组以邓小平同志提出的“教育要面向现代化,面向世界,面向未来”为指针,认真学习国家关于教育工作的各项方针、政策,在广泛调查研究的基础上,分析了国内外化工高等教育的现状、存在问题和未来发展。四年多来项目组共召开了由 7 校化工学院、系领导亲自参加的 10 次全体会议进行交流,形成了一个化工专业教育改革的总体方案,主要包括:

——制定《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》;

——组织编写高等教育面向 21 世纪化工专业课与选修课系列教材;

——建设化工专业实验、设计、实习样板基地;

——开发与使用现代化教学手段。

《高等教育面向 21 世纪“化学工程与工艺”专业人才培养方案》从转变传统教育思想出发,拓宽专业范围,包括了过去的各类化工专业,以培养学生的素质、知识与能力为目标,重组课程体系,在加强基础理论与实践环节的同时,增加人文社科课和选修课的比例,适当削减专业课分量,并强调采取启发性教学与使用现代化教学手段,因而可以较大幅度地减少授课时数,以增加学生自学与自由探讨的时间,这就有利于逐步树立学生勇于思考与走向创新的精神。项目组所在各校对培养方案进行了初步试行与教学试点,结果表明是可行的,并收到了良好效果。

化学工程与工艺专业教育改革总体方案的另一主要内容是组织编写高等教育面向 21 世纪课程教材。高质量的教材是培养高素质人才的重要基础。项目组要求教材作者以教改精神为指导,力求新教材从认识规律出发,阐述本门课程的基本理论与应用及其现代进展,并采用现代化教学手段,做到新体系、厚基础、重实践、易自学、引思考。每门教材采取自由申请及择优选定的原则。项目组拟定了比较严格的项目申请书,包括对本门课程目前国内外教材的评述、拟编写教材的特点、配套的现代化教学手段(例如提供教师在

课堂上使用的多媒体教学软件,附教材的辅助学生自学用的光盘等)、教材编写大纲以及交稿日期。申请书在项目组各校评审,经项目组会议择优选取立项,并适时对样章在各校同行中进行评议。全书编写完成后,经专家审定是否符合高等教育面向 21 世纪课程教材的要求。项目组、教学指导委员会、出版社签署意见后,报教育部审批批准方可正式出版。

项目组按此程序组织编写了一套化学工程与工艺专业高等教育面向 21 世纪课程教材,共计 25 种,将陆续推荐出版,其中包括专业课教材、选修课教材、实验课教材、设计课教材以及计算机仿真实验与仿真实习教材等。本教材就是其中的一种。

按教育部要求,本套教材在内容和体系上体现创新精神、注重拓宽基础、强调能力培养,力求适应高等教育面向 21 世纪人才培养的需要,但由于受到我们目前对教学改革的研究深度和认识水平所限,仍然会有不妥之处,尚请广大读者予以指正。

化学工程与工艺专业的教学改革是一项长期的任务,本项目的全部工作仅仅是一个开端。作为项目组的总负责人,我衷心地对多年来给予本项目大力支持的各校和为本项目贡献力量的人们表示最诚挚的敬意!

中国科学院院士、天津大学教授

余国琮

2000 年 4 月于天津

前 言

化工热力学是化学工程的重要分支和基础学科。热力学原理在解决化工实际问题中起到了重要的作用。化工热力学是化学工程与工艺专业的必修课程。

根据教育部《面向 21 世纪化工类专业人才培养方案》教材编写原则,本教材力求建立化工热力学课程内容新体系,加强基础,面向实际,引导思维,启发创新,便于自学。教材内容宽松适度,便于不同水平的学生学习。强化了教材的现代化“教”与“学”的功能,以提高教学效率。新编教材具有下列特点。

(1) 新体系,以应用为目的,从应用与其所依据的热力学原理的对应关系来组织教材内容。有利于学以致用,掌握重点,了解全貌,缩短学时和提高效率。

(2) 简明性,从应用的角度来引用和深化已经学习过的内容,减少与《物理化学》等课程的重复。将部分内容进行自学处理,建议作为自学内容的章节打上了“*”。对部分内容推陈出新,以适应学科的发展。在增加了课程信息量的基础上,使学时数控制在 48 以内(即周学时为 3)。若根据实际情况,对部分内容或略讲,或自学,可以开设周学时为 2 的化工热力学课程。

(3) 实用性,新教材十分重视实际应用能力的培养。新体系不但加强了热力学原理和实际应用之间的联系,加深了对概念理解,更提高了解决实际问题的能力。

(4) 新手段,教材将配套了多媒体教学软件,便于采用计算机辅助教学、辅导自学和检查教学效果,也能用软件解决较复杂的计算问题。

全书分为 7 章,第 1 章至第 5 章是关于均相封闭系统和非均相封闭系统的内容,由陈新志编写;第 6 章是流动系统的内容,由蔡振云编写;第 7 章简单介绍了热力学在其他领域的应用,由胡望明编写。陈新志对全书进行了通读和协调。

本教材主要作为化学工程与工艺专业本科生的教学之用,也能作为化学、化工等专业教师、研究生和从事相关工作的工程技术人员的参考资料。

在本教材的写作过程中得到侯虞钧院士的指导,并提出了宝贵意见,在教材的编写过程中得到了浙江大学有关部门的支持和化工热力学研究室同仁

的协作，在此深表感谢。

作者的学术水平有限，书中不妥之处，敬请读者批评指正。

作者

于浙江大学

2000年8月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 目的、意义和范围	1
1.2 化工热力学的内容及安排	3
1.3 教材的结构体系	6
1.4 热力学性质	7
1.5 热力学基本概念的回顾	7
1.6 热力学性质计算的一般方法	8
习题	10
第 2 章 p - V - T 关系和状态方程	11
2.1 引言	11
2.2 纯物质的 p - V - T 相图	11
2.3 状态方程 (EOS)	15
2.4 立方型状态方程	16
2.4.1 van der Waals (vdW) 方程	16
2.4.2 Redlich-Kwong (RK) 方程	17
2.4.3 Soave (SRK) 方程	18
2.4.4 Peng-Robinson (PR) 方程	18
2.5 多常数状态方程	19
2.5.1 virial 方程	20
2.5.2 Benedict-Webb-Rubin (BWR) 方程	21
2.5.3 Martin-Hou (MH) 方程	22
2.6 对应态原理 (CSP)	24
2.6.1 三参数对应态原理	24
2.6.2 形状因子对应态原理	26
2.7 流体的饱和热力学性质	29
2.7.1 饱和蒸汽压、汽化焓和汽化熵	29
2.7.2 饱和液体摩尔体积	30
2.8 混合法则	33
2.8.1 virial 方程的混合法则	34
2.8.2 立方型方程	35

2.8.3 BWR 方程	35
2.8.4 MH-81 方程	35
2.8.5 修正的 Rackett 方程	36
*2.8.6 对应态原理	36
2.9 状态方程体积根的求解	37
2.9.1 状态方程体积根在 p - V 图上的几何形态	37
2.9.2 状态方程体积根的求解	39
习题	42
参考文献	44
第3章 均相封闭系统热力学原理及其应用	45
3.1 引言	45
3.2 热力学定律与热力学基本关系式	46
3.3 Maxwell 关系式	49
3.4 偏离函数及应用	51
3.5 以 T, p 为独立变量的偏离函数	54
3.6 以 T, V 为独立变量的偏离函数	57
3.7 逸度和逸度系数	59
3.7.1 逸度和逸度系数的定义	60
3.7.2 逸度系数与 p - V - T 的关系	61
3.7.3 逸度和逸度系数随 T, p 的变化	62
3.8 Joule-Thomson 系数	64
3.9 用对应态原理计算偏离函数和逸度系数	67
3.10 均相热力学性质计算	69
3.10.1 纯物质	69
3.10.2 定组成混合物	72
3.11 纯物质的饱和热力学性质计算	74
3.11.1 纯物质的汽液平衡原理	75
3.11.2 饱和热力学性质计算	76
3.12 热力学性质图、表	80
3.12.1 T - S 图和 $\ln p$ - H 图的一般形式	80
3.12.2 热力学性质图、表的制作原理	81
习题	85
参考文献	87
第4章 均相敞开系统热力学及相平衡准则	88
4.1 引言	88

4.2	均相敞开系统的热力学关系	89
4.3	相平衡准则	91
4.4	非均相平衡系统的相律	92
4.5	偏摩尔性质	93
4.6	摩尔性质和偏摩尔性质之间的关系	93
4.6.1	用偏摩尔性质表达摩尔性质	94
4.6.2	用摩尔性质表达偏摩尔性质	95
4.6.3	偏摩尔性质之间的依赖关系——Gibbs-Duhem 方程	96
4.7	混合过程性质变化	97
4.8	混合物中组分的逸度	100
4.8.1	定义	100
4.8.2	由组分逸度表示的相平衡准则	101
4.8.3	逸度的性质	101
4.9	组分逸度系数的计算	102
4.10	理想溶液和理想稀溶液	107
4.11	活度系数定义及其归一化	109
4.11.1	活度系数的对称归一化	109
4.11.2	活度系数的不对称归一化	110
4.12	超额性质	112
4.12.1	超额吉氏函数	112
4.12.2	混合焓	116
4.12.3	其他超额性质	116
4.13	活度系数模型	117
4.13.1	二元 Margules 方程	117
4.13.2	二元 van Laar 方程	117
4.13.3	Wilson 方程	117
4.13.4	NRTL 方程	118
*4.13.5	基团贡献法预测液体混合物的活度系数简介	119
	习题	125
	参考文献	127
第5章	非均相系统的热力学性质计算	128
5.1	引言	128
5.2	混合物的汽液平衡	128
5.2.1	混合物的汽-液相图	129
5.2.2	汽液平衡的准则和计算方法	133

5.2.3	汽液平衡计算类型	134
5.2.4	状态方程法 (EOS 法) 计算混合物的汽液平衡	137
5.2.5	关于相互作用参数	139
5.2.6	状态方程+活度系数法 (EOS+ γ 法) 计算混合物的 汽液平衡	144
5.2.7	低压气体在液体中的溶解度	148
5.2.8	固体在流体中的溶解度	149
5.2.9	活度系数模型参数的估算	150
*5.2.10	无模型法 (NM 法) 简介	154
5.2.11	汽液平衡数据的一致性检验	156
5.3	其他类型的相平衡计算	160
5.3.1	液液平衡	160
5.3.2	汽液液平衡	166
5.3.3	固液平衡	168
5.4	混合物热力学性质的相互推算	170
5.4.1	EOS 法	171
5.4.2	活度系数法	172
习题	173
参考文献	177
第 6 章	流动系统的热力学原理及应用	178
6.1	引言	178
6.2	热力学第一定律	178
6.2.1	封闭系统的热力学第一定律	178
6.2.2	稳定流动系统的热力学第一定律	179
6.3	热力学第二定律和熵平衡	181
6.3.1	热力学第二定律	181
6.3.2	熵及熵增原理	181
6.3.3	封闭系统的熵平衡	182
6.3.4	稳定流动系统的熵平衡	183
6.4	有效能与过程的热力学分析	183
6.4.1	理想功	183
6.4.2	损失功	185
6.4.3	有效能	186
6.4.4	有效能效率和有效能分析	189
6.5	气体的压缩与膨胀过程	192

6.5.1 气体的压缩	192
6.5.2 气体的膨胀	192
6.6 动力循环	195
6.6.1 朗肯循环 (Rankine Cycle)	195
6.6.2 朗肯循环的改进	199
6.7 制冷循环	200
6.7.1 蒸汽压缩制冷循环	200
6.7.2 吸收制冷循环原理介绍	205
6.7.3 气体的液化	206
6.8 热泵	207
习题	209
第7章 热力学在其他领域的应用	212
7.1 界面热力学基础	212
7.1.1 引言	212
7.1.2 界面吸附和界面张力	212
7.1.3 界面张力对于液体的影响	220
7.1.4 溶液界面吸附	222
7.1.5 气固界面吸附	226
7.2 电解质溶液热力学基础	231
7.2.1 引言	231
7.2.2 电解质溶液热力学	231
7.2.3 电解质溶液模型简介	237
7.2.4 挥发性电解质水溶液的相平衡	246
7.2.5 蛋白质的双水相分离	249
7.3 聚合物系统热力学简介	251
7.3.1 引言	251
7.3.2 聚合物溶液理论	252
7.3.3 聚合物溶液的渗透压	260
7.3.4 聚合物溶液的相平衡	262
7.3.5 聚合物凝胶	266
7.4 非平衡态热力学初步	268
7.4.1 引言	268
7.4.2 局部平衡假设	270
7.4.3 不可逆过程的熵产	271
7.4.4 非平衡态的线性区域	273

7.4.5 最小熵产原理	275
7.4.6 非平衡态的非线性区域	277
7.4.7 应用	281
参考文献	283
附录	285
附录 A 纯物质的物理性质表	285
A-1 正常沸点、临界参数和偏心因子	285
A-2 Antoine 方程常数	285
A-3 修正的 Rackett 方程	286
A-4 理想气体摩尔热容	287
附录 B 三参数对应态普遍化热力学性质表	287
B-1 压缩因子	288
B-2 焓	290
B-3 熵	292
B-4 逸度	294
B-5 比等压热容	296
附录 C 水的性质表	298
C-1 饱和水	298
C-2 过热水蒸汽	299
C-3 过冷液体水	303
附录 D 热力学性质图	304
D-1 R12 (CCl_2F_2) 的 $\ln p-H$ 图	304
D-2 R22 (CHClF_2) 的 $\ln p-H$ 图	305
D-3 NH_3 的 $\ln p-H$ 图	306
附录 E 若干公式的推导	307
E-1 式 (4-69) 的推导	307
E-2 式 (4-70) 的推导	307
E-3 证明	308
附录 F 热力学性质计算软件	309
F-1 项目	309
F-2 子菜单	309
参考文献	310
主要符号表	311

第1章 绪 论

1.1 目的、意义和范围

热力学的原始含义就像其英文字面 (Thermo-dynamics) 所示, 是讨论热与功的转化规律。经典热力学建筑在热力学的三个基本定律之上, 运用数学方法, 得到热力学性质之间的依赖关系, 简单地讲, 这种依赖关系就是经典热力学的原理。经典热力学原理在解决工程实际问题中有重要价值。

学习本课程的主要目的是运用经典热力学原理来解决实际问题。具体地讲, 所解决的实际问题可以归纳为三类:

- (1) 过程进行的可行性分析和能量有效利用;
- (2) 平衡问题, 特别是相平衡;
- (3) 平衡状态下的热力学性质计算。

特别是流体的性质随着温度、压力、相态、组成等的变化。因为, 热力学性质计算在解决以上的三类实际问题中都具有重要的作用, 基于热力学原理的物性计算在本教材中将受到特别的重视。

化工过程经常要与物性打交道, 从混合物获得纯组分必须由一定的分离过程来完成, 如蒸馏、萃取、结晶等过程的基础就是相平衡及其相平衡状态下的各相的性质。研究流体相平衡、 p 、 V 、 T 、焓、熵等热力学性质及其它它们之间的相互关系是分离过程设计、优化和操作中不可缺少的基础工作。化学反应过程也是同样如此。

本课程与《物理化学》关系密切, 《物理化学》的热力学部分已经介绍了经典热力学的基本原理和理想系统 (如理想气体和理想溶液等) 的模型, 本课程将在此基础上, 重点转移到更接近实际的系统。实际过程所涉及的系统如此复杂, 温度、压力范围如此宽广, 化学工程师们不能再用简单的理想气体和理想溶液模型计算, 基于分子间相互作用的理论方法尚不完善, 结合半经验模型的经典热力学仍是解决实际问题的有效手段。

实际操作过程虽然不可能在平衡条件下进行, 但是, 代表着极限状态的热力学平衡数据是对实际过程进行可行性分析、提高设计水平、优化操作条件不可缺少的依据。

热力学研究的意义还可以从其他角度来认识。

人们有兴趣将热力学性质与压力、温度和组成等能直接测量的物理量联

系起来。理论和实验均表明,在平衡状态下,均相系统的热力学性质都能唯一地表达成压力、温度和组成的函数(不计重力场、磁场、电场和表面张力等的影响)。温度 T 、压力 p 和组成常被视作均相性质的自变量。例如,均相定组成系统的摩尔体积就可以表达成为 T, p 的函数

$$V=V(T, p) \quad (1-1)$$

同样,其他的摩尔性质 M (如 $M=U, H, S, A, G, C_p, \dots$),也能表示为

$$M=M(T, p) \quad (1-2)$$

式(1-1)或式(1-2)是不同性质之间的联系,经典热力学将给出它们之间的依赖关系,从而为物性间的相互推算提供基础。物性推算是一项既有实际意义又有理论价值的工作,原因如下。

实验数据往往是不完整的。经典热力学原理给我们提供了各种热力学性质之间的依赖关系[如式(1-2)]。这种关系对于实现不同的热力学性质之间的推算具有重要的价值。例如,从局部的实验数据推算系统完整的信息;从常温、常压下的物性数据来推算苛刻条件下的性质;从容易获得的物性数据来推算较难测定的数据;从纯物质的性质的信息求取混合物的信息等等,所有这些都可以为我们节省大量的人力、物力、财力和时间。

实验数据中可能存在误差。经典热力学提供的各种性质之间的普遍化关系式还是一种检验实验数据质量的手段,从而对实验数据作出评价和筛选。

经典热力学所提供的如式(1-2)那样的方程只是规定了热力学性质变化必须遵循的依赖关系,并非是性质之间的具体函数形式。可以想象,热力学性质之间的具体函数形式由系统的特征所决定。系统的特征的本质是分子间的相互作用,属于统计力学的范畴。实际应用中,常采用半经验模型来表达系统的特征。所以,经典热力学解决实际问题必须与表达系统特征的模型相结合。这是经典热力学的局限之一,但也是化工热力学解决实际问题的特色之一。

随着科学技术高速发展,电子计算机的广泛应用,自动化程度的不断提高,人们对热力学性质需求也提出了更高的要求。如表现在热力学性质数据的高精度,不仅需要离散的、局部的信息,而且要求获得解析化的、系统的信息。所以热力学数据及模型化愈来愈受到重视。在有些化工过程设计和模拟的计算程序中,热力学性质计算模块所占的时间已经超过一半。

从推算热力学性质所需要输入的信息量来考察,相律已经指出,一旦给定了自由度个数的强度性质,系统的状态将被确定下来,系统的其他强度性质也随之而确定了。我们称给定的用来确定系统的强度性质为独立变量,而系统其余的强度性质称为从属变量。

由此可知。式(1-1)和式(1-2)中的自变量并非一定要取 T, p , 也可

以是 T, V , 原则可以是任何两个强度性质, 但是取 T, p 和 T, V 无疑是最有意义的, 因为相对于其他性质, T, p, V 是最容易获得的性质, 从能直接测量的性质推算难以直接测量的性质是我们重要目标之一。

在本教材的许多场合, 自变量与独立变量, 函数与从属变量是有所区别的。自变量和函数用于表达方程式的形式, 而独立变量和从属变量则分别是确定系统的强度性质和需要求取的强度性质。以式 (1-1) 为例, V 是自变量 T, p 的函数, 若取 T, p 作为系统的独立变量, 计算从属变量 V , 那么, 独立变量与自变量、从属变量与函数是一致的; 若取 T, V 为独立变量, 原则上也能从式 (1-1) 计算从属变量 p , 此时, 独立变量与自变量、从属变量与函数就不一致了。

实际上, 经典热力学还做不到仅从独立变量就能求出从属变量, 原因是反映系统特征的模型并非如此完美, 需要有自由度个数之外的强度性质来辅助确定模型参数。尽管如此, 经典热力学仍然在物性推算中起到十分重要的作用。

我们可以认为, 化工热力学就是运用经典热力学的原理, 结合反映系统特征的模型 (有时也用强度性质数据), 解决工业过程 (特别是化工过程) 中热力学性质的计算和预测、相平衡和化学平衡计算、能量的有效利用等实际问题。

1.2 化工热力学的内容及安排

由上可知, 经典热力学原理, 必须结合反映系统特征的模型, 才能应用于解决化工过程的实际问题, 我们不妨简称“原理-模型-应用”为化工热力学内容“三要素”。“三要素”应该是化工热力学教材内容的基本组成部分。原理是基础, 应用是目的, 模型是应用中不可缺少的工具。它们之间的作用关系见图 1-1。

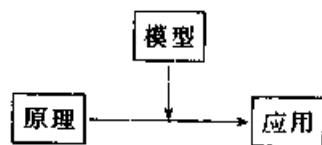


图 1-1 化工热力学
内容“三要素”

热力学的研究对象总是选择宇宙空间中的一部分, 这一部分选定的空间即称为系统, 其余部分则是环境。与环境之间无物质传递的系统称为封闭系统, 与环境之间有物质传递的系统称为敞开系统, 与环境之间既无物质又无能量传递的系统称为孤立系统。

本教材中基本上不讨论孤立系统。封闭系统是我们最有兴趣的系统之一, 它又可以分为均相封闭系统和非均相封闭系统。

均相封闭系统中只有一个相, 且与环境之间没有物质传递, 它代表了实

际中的纯物质^①及均相定组成混合物。所以,纯物质和均相定组成混合物性质计算,应该由均相封闭系统热力学原理和模型的结合来完成。

非均相封闭系统则与实际中的相平衡系统相对应。非均相封闭系统含有多个相,每个相都可以视为均相敞开系统,但当系统达到平衡状态时,各敞开系统之间通过边界传递物质的速率达到动态平衡,各相的组成、温度、压力不再发生变化,此时系统中任何一个均相敞开系统都可以视为均相封闭系统(见图1-2)。正确理解这种关系,对于掌握非均相系统的热力学性质计算是有帮助的,也能使不同热力学性质的计算与热力学原理一一对应起来。

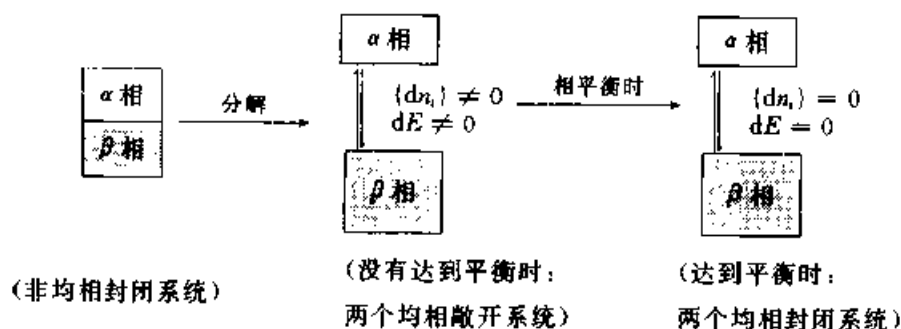


图 1-2 均相封闭系统与非均相封闭系统

在本课程的学习中,我们应该注意,热力学原理上的均相封闭系统对应于实际中的均相纯物质和均相定组成混合物;热力学原理上的非均相封闭系统对应于多相平衡。

教材的具体内容安排如下:“原理”部分主要安排在第3、第4两章。

第3章将就均相封闭系统,由热力学的基本关系式建立起不同性质之间的依赖关系,特别是将有关的热力学函数(如 U, H, S, A, G, C_p, C_v 等)与 p - V - T 关系和 C_p 联系起来,这些普遍化关系式是推算均相系统性质的基础。

第4章中讨论与相平衡有关的均相敞开系统的热力学。因为,对于一个非均相系统,一旦平衡状态确定之后,系统中成平衡的各相的热力学性质的计算即可以用第3章中介绍的均相封闭系统热力学关系来解决。故相平衡准则是非均相系统的重要内容之一。由图1-2知,均相敞开系统是非均相系统达到相平衡的前提,故相平衡准则的获得离不开均相敞开系统的热力学关系式。

另外,均相敞开系统热力学关系式表达了与环境间的能量、物质传递对系统性质的影响。在温度、压力一定的条件下,就是物质传递的影响,即是混合物性质与组成的关系。所以,计算一个均相混合物的性质,既可以作为均相敞开系统来处理,也能像第3章那样作为均相封闭系统来处理。以后我

^① 对于纯物质,不需要“均相”的条件。到第3章我们就会知道,纯物质的非均相平衡也能由均相封闭系统的热力学原理来解决。因纯物质的平衡相变过程,不但各相的温度和压力相同,而且组成也不变(摩尔分数为1)。

们将会看到，这两种方法的结果是一致的。

“模型”部分的内容主要有 p - V - T 状态方程和活度系数方程，它们是化工热力学中最常用的表达系统特征的模型。由于 p , V , T 是推导诸多热力学关系式的基本参数，所以物质的 p - V - T 关系提前在第 2 章中介绍，而活度系数模型放在第 4 章中，此时已经引入了活度系数、混合物中组分逸度及组分逸度系数等概念。但应当指出的是，模型并不是经典热力学本身的内容，经常是从统计热力学或结合经验手段获得。本教材将从应用的角度来介绍和使用模型，并非是开发和建立模型。

“原理”与“模型”的结合原则上可以实现：由一个状态方程 + C_p° 的信息推算其他有用的热力学性质。“应用”部分就展示了化工热力学的这一强大功能。

按应用对象的差异，我们将应用部分划分为：均相系统、非均相系统、流动系统。

均相系统的性质包括纯物质和均相定组成混合物的性质。均相性质的计算比较简单，故将这部分内容放在第 3 章中，在均相封闭系统热力学原理之后来讨论。除一般的均相性质外，纯物质的汽液平衡及其蒸汽压、汽化焓、汽化熵等饱和热力学性质的计算也由均相封闭系统的热力学原理来完成。另外，常用的热力学性质图、表的内容也安排在第 3 章。

非均相系统的性质包括了相平衡状态的确定和成平衡的各相的性质，由于混合物系统相平衡的类型较多，第 5 章是关于热力学原理解决不同类型的非均相系统的物性计算问题，这一章的内容是十分丰富的。

工业上常见的流动系统也是一种敞开系统。第 5 章专门讨论稳定流动系统的热力学第一定律和第二定律，即所谓流动系统的能量平衡和熵平衡方程，并应用于具有实际意义的过程中（如化工过程、压缩制冷循环、动力循环等）。这一章的应用对象虽然是敞开系统，但是在应用中离不开热力学性质计算，所以，第 6 章虽然是化工热力学解决敞开系统的问题，但某种程度上也是封闭系统热力学原理的综合应用。

作为经典热力学原理的延伸，非平衡态热力学更能反映自发进行的自然和社会现象。另外，热力学在表面现象、电解质溶液和高分子溶液中的应用近年来也受到重视。目前，一般化工热力学教材较少涉及这些内容，但它们反映了学科的发展，并开始在实际中应用。本教材概括地介绍这些新内容，为高等化工热力学承前启后。

热力学性质的表达主要有图、表和解析方程三种形式，它们各具特色，本教材对不同表达形式都进行了合适的介绍和应用。我们认为，热力学性质的图、表形式虽然在解决化工、热工问题中很有用，但是它们本身的建立离不

开解析计算方法。另外,随着模型的完善、计算机及软件的发展,解析法将更具优势。所以,本教材在某种程度上偏重于热力学性质的解析表达,同时,也在例题和习题中比较了图解法和解析法。

热力学解决实际问题的可靠性是基于它严密的理论系统。必要的理论和数学推导不仅是热力学的基础,而且对于培养学生的抽象思维能力和逻辑思维能力十分有益。为了加强应用,教材中还涉及到简单的数值计算和计算机程序的知识,提供了常见的化工热力学计算软件,以提高学生的学习兴趣 and 效率、增强用热力学解决实际问题的自信心。另外,本教材的例题中,除了重视定量计算外,还十分重视定性分析,实践表明,这对于全面理解和解决实际问题是十分必要的。

教材中所涉及的热力学性质种类和计算过程是有限的,但是,其原理和方法具有普遍意义。教材将力求通过有限的实例总结出化工热力学实际问题的一般性方法。使读者在应用中能触类旁通,举一反三。

用计算机手段辅助教学和自学也是本教材的特点之一。教材附有《化工热力学 CAI》软件。

1.3 教材的结构体系

化工热力学主要研究均相封闭系统、非均相封闭系统和敞开系统。各类系统的性质及其计算所依据的原理既有区别又有联系,它们构成了化工热力学的框架结构。图 1-3 所示的教材结构体系,将化工热力学内容“三要素”形象地比作为一株树,“原理”似树之根底,“应用”如树之果实,“模型”像输送养分之躯干。欲用热力学“原理”进行实际“应用”,离不开反映真实系统特性的“模型”,三者缺一不可。图中的横向虚线代表了不同系统的热力学

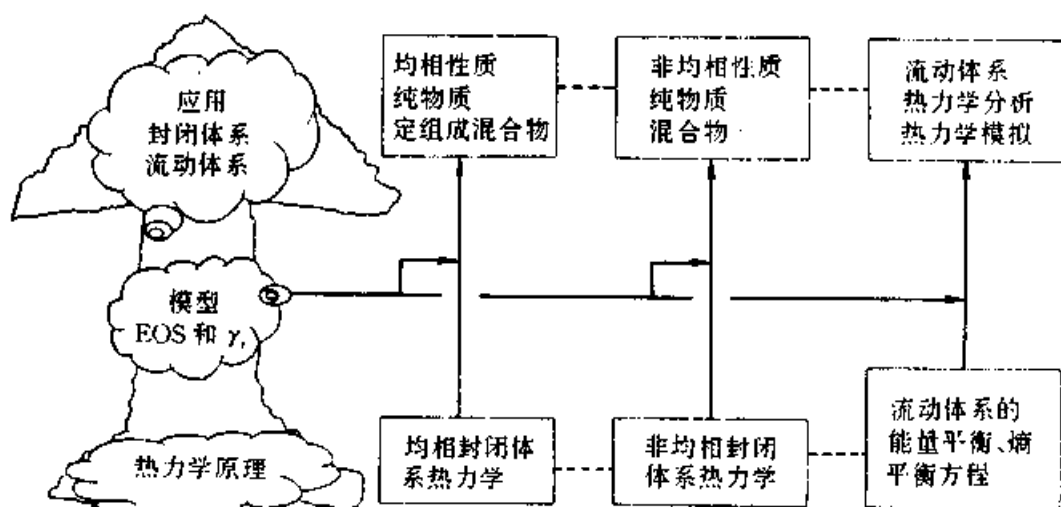


图 1-3 化工热力学的结构体系

性质和原理之间的联系与区别。

1.4 热力学性质

流体的性质有热力学性质和传递性质之分。前者是指物质处于平衡状态下压力、体积、温度、组成以及其他的热力学函数之间的变化规律。后者是指物质和能量传递过程的非平衡特性，如表 1-1 所示。

表 1-1 流体的性质

性质	热力学性质	压力、摩尔体积、温度及各种热力学函数如热力学能、焓、热容、熵、吉氏函数和亥氏函数等
	传递性质	热导率、扩散系数和粘度等

人们希望能从直接测量性质（如压力、摩尔体积、温度、组成、低压热容等）来推算难以直接测量的性质（如焓、热力学能、熵、吉氏函数、亥氏函数、热容、逸度、逸度系数、活度系数等）。为了更有效完成这项任务，常常需要输入物质的基础数据，如分子量、正常沸点、临界参数、蒸汽压甚至是混合物的共沸点等，以减少模型对其他强度性质信息的依赖。在教材的附录中列出了部分物质的基础数据。

1.5 热力学基本概念的回顾

1. 强度性质与容量性质

一类与系统的尺寸（即物质量的多少）无关的性质称为强度性质，如系统的温度 T 、压力 p 等。反之，与系统中物质量的多少有关的性质称为容量性质，如系统的总体积、总热力学能等（本教材中用 M_i 表示总性质）。

摩尔性质定义为容量性质除以物质的量（本教材中用 M 表示摩尔性质），摩尔性质即成为强度性质。

系统的状态是由系统的强度性质所决定的。我们将确定系统所需要的强度性质称为独立变量，其数目可从相律计算。例如，由相律知，纯物质的汽液平衡系统和单相系统的自由度分别是 1 和 2。即只要给一个强度性质（如饱和性质 T, p^s, V^s, V^l 等中的任何一个）即可以确定纯物质的汽液平衡状态，但要确定纯物质的单相系统，就需要两个强度性质来作为独立变量。

要注意某些场合下，强度性质 T, p 与摩尔性质 M 是有一定区别的。

2. 状态函数

与系统状态变化的途径无关，仅取决于初态和终态的量称为状态函数。系统的性质都是状态函数。状态函数与系统变化途径无关的特性对系统性质变化的计算很有意义。

3. 平衡状态与可逆过程

平衡状态是一种静止状态，此时，系统与环境之间净流（物质和能量）为零。平衡状态的定量描述是本教材的重要内容。均相系统的平衡状态较为简单，而非均相系统的平衡状态首先表现为各相之间的相平衡，并且，在相平衡状态下，各相之间的净流为零，故各相也能视为平衡状态下的均相系统

可逆过程是系统经过一系列平衡状态所完成的，其功耗与沿同路径逆向完成该过程所获得的功是等量的。实际过程都是不可逆过程。可逆过程是实际过程欲求而不可及的理想极限。所以，可逆过程为不可逆过程提供了效率的标准。

4. 热力学过程与循环

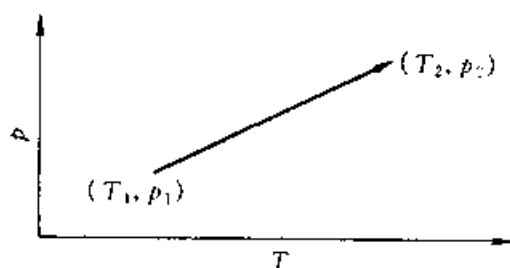
经典热力学中，系统的变化总是从一个平衡状态到另一个平衡状态，这种变化称为热力学过程。热力学过程可以不加任何限制，也可以使其按某一预先指定的路径进行，我们有兴趣的热力学过程主要有：等温过程、等压过程、等容过程、等焓过程、等熵过程、绝热过程、可逆过程等，有时也可以是它们的组合。

热力学循环是指系统经过某些过程后，又回到了初态，如卡诺循环是理想的热功转化循环。工业上涉及热功转换的制冷循环、动力循环等具有实际意义，为了方便，将一个热力学循环看作是若干个特定过程的组合。本教材中将对重要的热力学循环进行了定量分析。

1.6 热力学性质计算的一般方法

以简单的例子来说明化工热力学应用于热力学性质计算的一般性方法和步骤。

例题 1-1 计算例图 1-1 所示的纯流体单相区的强度性质 M 的变化量。系统从 (T_1, p_1) 的初态变化至 (T_2, p_2) 的终态。



例图 1-1 均相纯物质的 p - T 图

解：我们已经知道了某些热力学性质的绝对值，如， p, V, T, C_p 等，但对另外一些性质还不清楚其绝对值是多少，如 U, H, S, G 和 A 等，对于这些性质，其变化值已经能满足实际需要。本题也只计算 M 变化值。

解决问题的一般性的步骤如下。

1. 变量分析

由相律知，单相纯物质系统的自由度为 2，依题意，取强度性质 T, p 为独立变量（原则上可以取任意两个强度性质，但一般取能直接测量的性质），

则其余的强度性质 M 就是待计算的从属变量, 由式 (1-2) 得

$$M = M(T, p) \quad (1-2)$$

2. 由经典热力学原理, 将热力学性质与能直接测量的 p - V - T 性质和理想气体热容 C_p^* 联系起来

由状态函数的数学特性知

$$\begin{aligned} \Delta M &= M(T_2, p_2) - M(T_1, p_1) \\ &= [M(T_2, p_2) - M^*(T_2, p_0)] - [M(T_1, p_1) - M^*(T_1, p_0)] \\ &\quad + [M^*(T_2, p_0) - M^*(T_1, p_0)] \end{aligned}$$

其中, M^* 是理想气体的性质, p_0 是任意指定的理想气体状态的压强。

由经典热力学原理, 可以得到 $[M(T_2, p_2) - M^*(T_2, p_0)]$ 、 $[M(T_1, p_1) - M^*(T_1, p_0)]$ 、 $[M^*(T_2, p_0) - M^*(T_1, p_0)]$ 与 p - V - T 和 C_p^* 之间的依赖关系, 即成为从 p - V - T 关系和 C_p^* 来推算热力学性质的有用的方程。

3. 引入表达系统特性的模型

经典热力学原理能给出热力学性质 M 随强度性质 (如 T , p) 变化的关系式, 但这是一般化的关系式, 并非是从属变量与独立变量之间的具体公式, 具体公式因系统而异, 必须引入能表达系统特性的模型方能确定。如表达特定系统 p - V - T 关系的状态方程 $p = p(T, V, \alpha, \beta, \dots)$ 和理想气体状态的热容方程 $C_p^* = a + bT^2 + cT^3 + dT^4$ 等就是重要的模型, 其中 $\alpha, \beta, a, b, c, d$ 等是特征常数, 由系统的性质而定。

4. 数学求解

引入模型后, 采用一定的数学计算方法才能完成任务。当然, 模型参数是要预先确定的。有些条件下, 模型参数的确定, 需要引用一定量的强度性质的实验数据。

对于多相系统, 则首先根据平衡准则确定相平衡状态, 再进行各平衡相的性质计算。其方法是类似的。

以上的实例并非要求读者现在就能掌握热力学性质计算的原理和方法, 而是借此来说明:

(1) 化工热力学的应用是有规律可循的, 并非那么抽象。许多问题的解决都能按照例题的步骤进行;

(2) 内容上的“三要素”十分重要, 无时不体现在解决实际问题的过程之中;

(3) 经典热力学实际问题离不开反映系统特征的模型, 模型的获得虽不是经典热力学的研究内容, 但对热力学性质的计算很重要;

(4) 化工热力学实际问题时, 一般要求输入多于独立变量个数的强度性质, 以表征系统的特性 (如确定模型参数等), 故常属于一种关联方法。

尽管如此, 化工热力学在解决实际问题中的作用已被人们所肯定。

习 题

一、是否题

1. 封闭系统中有两个相 α, β 。在尚未达到平衡时, α, β 两个相都是均相敞开系统; 达到平衡时, 则 α, β 两个相都等价于均相封闭系统。

2. 理想气体的熵和吉氏函数仅是温度的函数。

3. 封闭系统的 1mol 气体进行了某一过程, 其体积总是变化着的, 但是初态和终态的体积相等, 初态和终态的温度分别为 T_1 和 T_2 , 则该过程的 $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$; 同样, 对于初、

终态压力相等的过程有 $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$ 。

4. 自变量与独立变量是一致的, 从属变量与函数是一致的。

二、填空题

1. 状态函数的特点是_____。

2. 封闭系统中, 温度是 T 的 1mol 理想气体从 (p_i, V_i) 等温可逆地膨胀到 (p_f, V_f) , 则所做的功为_____ (以 V 表示) 或_____ (以 p 表示)。

3. 封闭系统中的 1mol 理想气体 (已知 C_p°), 按下列途径由 T_1, p_1 和 V_1 可逆地变化至 p_2 , 则

A 等容过程的 $W = \underline{\hspace{1cm}}$, $Q = \underline{\hspace{1cm}}$, $\Delta U = \underline{\hspace{1cm}}$, $\Delta H = \underline{\hspace{1cm}}$ 。

B 等温过程的 $W = \underline{\hspace{1cm}}$, $Q = \underline{\hspace{1cm}}$, $\Delta U = \underline{\hspace{1cm}}$, $\Delta H = \underline{\hspace{1cm}}$ 。

C 绝热过程的 $W = \underline{\hspace{1cm}}$, $Q = \underline{\hspace{1cm}}$, $\Delta U = \underline{\hspace{1cm}}$, $\Delta H = \underline{\hspace{1cm}}$ 。

4. $1\text{MPa} = \underline{\hspace{1cm}}\text{Pa} = \underline{\hspace{1cm}}\text{bar} = \underline{\hspace{1cm}}\text{atm} = \underline{\hspace{1cm}}\text{mmHg} = \underline{\hspace{1cm}}\text{kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

5. 普适气体常数 $R = \underline{\hspace{1cm}}\text{MPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = \underline{\hspace{1cm}}\text{bar} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = \underline{\hspace{1cm}}\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = \underline{\hspace{1cm}}\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

三、计算题

1. 某一服从 $p(V-b)=RT$ 状态方程 (b 是正常数) 的气体, 在从 1000b 等温可逆膨胀至 2000b, 所做的功应是理想气体经过相同过程所做功的多少倍?

2. 一个 0.057m^3 气瓶中贮有的 1MPa 和 294K 的高压气体通过一半开的阀门放入一个压力恒定为 0.115MPa 的气柜中, 当气瓶中的压力降至 0.5MPa 时, 计算下列两种条件下从气瓶中流入气柜中的气体量 (假设气体为理想气体)。

(a) 气体流得足够慢以至于可视为恒温过程;

(b) 气体流动很快以至于可忽视热量损失 (假设过程可逆, 绝热指数 $\gamma=1.4$)。

第2章 p - V - T 关系和状态方程

2.1 引言

热力学性质的推算需要输入流体最基本的性质以表达系统的特征。流体最基本的性质有两大类，一是 p 、 V 、 T 、组成和热容数据，另一是热数据（如标准生成焓和标准生成熵等）。后者已在物理化学中详细讨论过，本章重点讨论 p - V - T 关系和状态方程，由此推算热力学性质时所需要的最基本的性质主要是前者。

由于在工程应用和科学研究中的重要性，至今已积累了大量纯物质及其混合物的 p - V - T 数据。特别像水、空气等一些常见的流体，像氩等单原子气体，像氨、氟里昂等制冷工质。人们通过测定 p 、 V 、 T 数据，加深了对流体 p - V - T 行为的认识。但测定数据是一项费时耗资的工作，测定所有流体的 p - V - T 数据显然是不现实的。另外，仅从有限的 p 、 V 、 T 的测定数据不但不可能全面地了解流体的 p - V - T 行为，而且离散的数据点不便于求导和积分等数学运算，难以采用理论方法获得数据点之外或其他的热力学性质的信息。目前，绝大多数的纯流体，都能查到临界参数、正常沸点、饱和蒸汽压等基础数据^[1~2]（在附录 A-1 中摘录了部分物质的基础数据）。通过这些信息来预测流体的 p - V - T 行为具有实际意义。这项工作是通过两条途径来完成的——状态方程（EOS）和对应态原理（CSP）。

状态方程不仅本身是重要的 p - V - T 关系式，而且，从 p - V - T 的角度反映了系统的特征，故是经典热力学中推算其他性质不可缺少的模型之一。因为，我们在第3章和第4章中将要介绍的经典热力学原理给出了所有的热力学性质与 p - V - T 和 C_p° 的依赖关系，但欲得到它们之间的具体函数形式，必须引入表达系统特征的模型。流体的 p - V - T 数据及其状态方程是计算热力学性质时最重要的模型之一。

本章的内容主要有，在了解纯物质 p - V - T 行为的基础上，介绍常见的状态方程和对应态原理。

2.2 纯物质的 p - V - T 相图

纯物质在平衡状态下压力、摩尔体积与温度之间的关系可以表示成三维的 p - V - T 曲面，如图 2-1 就是一张定性的相图。立体相图中标有 S、L 和

$V(G)$ 的阴影部分分别表示固相、液相和蒸汽（气相）的单相区。这里我们规定，能够液化或凝固（通过加压或降温）的气相称为蒸汽（用 V 表示），其余不能液化的称气相，用 G 表示。而标有 S/L 、 V/S 和 V/L 的面则分别代表固/液、汽/固、汽/液两相共存区。曲线 AC 和 BC 是汽/液两相共存区的边界线，它们在 C 点平滑相连， C 点叫临界点，它是汽/液共存的最高温度或压力点，临界点是流体 p - V - T 曲面上一个重要的点，该点的温度、压力和摩尔体积分别称为临界温度 T_c 、临界压力 p_c 和临界体积 V_c 。流体在临界特性和临界参数在流体 p - V - T 和状态方程研究中有重要的作用，人们已经测定了大量的纯物质的临界参数，在附录 A-1 中给出了部分物质的临界参数。另外，在 $T > T_c$ 和 $p > p_c$ 的区域内，气体和液体变得不可区分，称之为超临界流体。在临界点附近，流体的许多性质有突变的趋势，如密度、溶解其他物质的能力等，现已有许多利用流体临界区特性开发的工业过程，如超临界分离技术、超临界化学反应等。

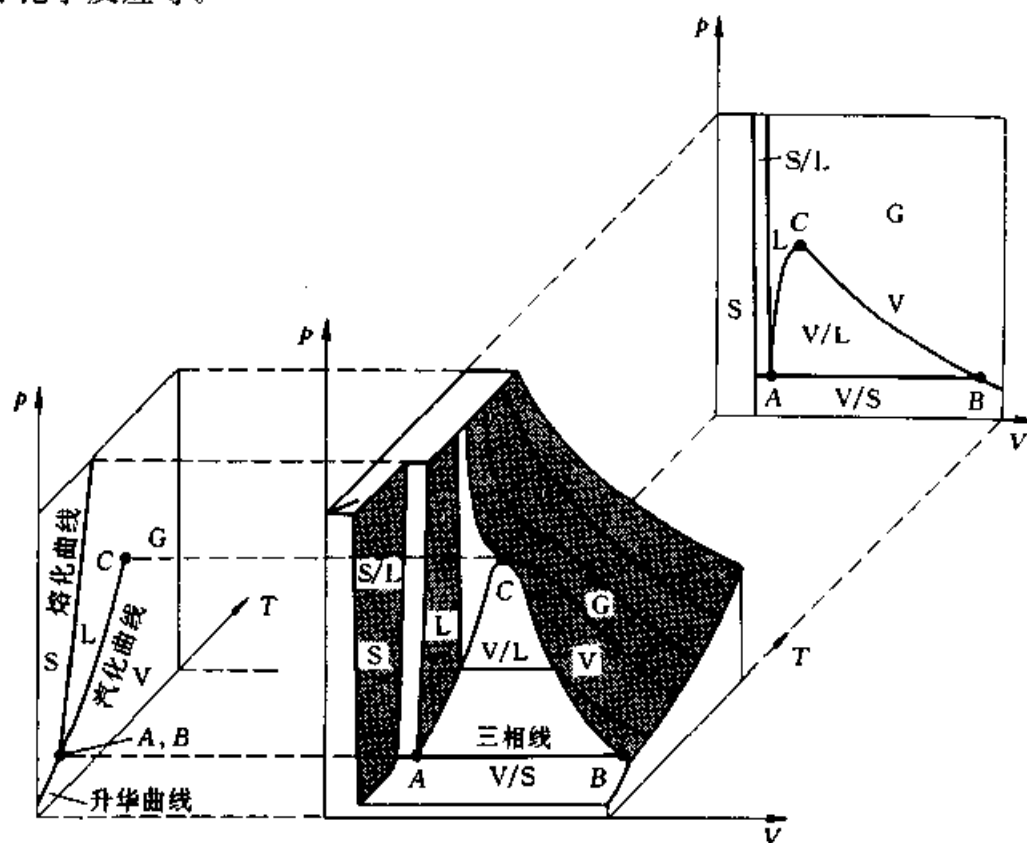
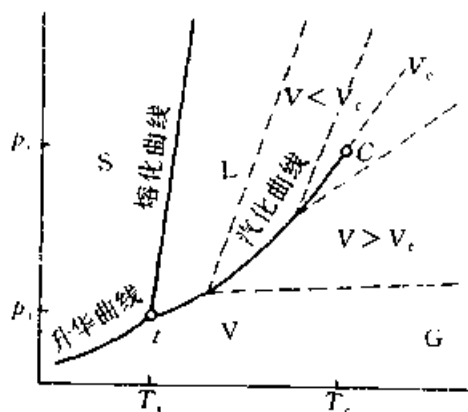
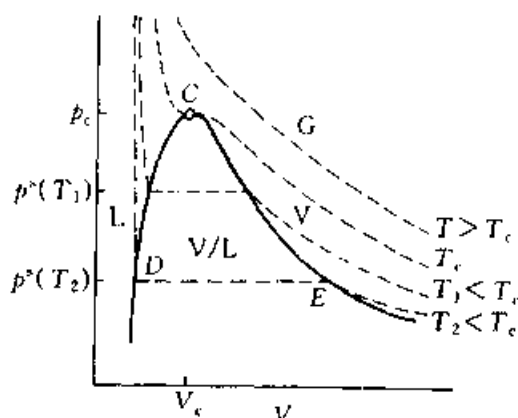


图 2-1 物质的 p - V - T 相图

通过 A 、 B 的直线是三个两相平衡区的交界线，称为三相线，在三相线上，有固定的温度、压力，此状态下的纯物质处于汽-液-固三相平衡。

若将 p - V - T 曲面投影到平面上，则可以得到更直观的二维图形。图 2-1 所投影出的两张重要的二维相图分别是 p - T 图和 p - V 图。放大后的 p - T 图和 p - V 图分别见图 2-2 和图 2-3。

图 2-2 纯物质的 p - T 图图 2-3 纯物质的 p - V 图

由于在相平衡条件下,各相的温度、压力是相同的,所以,立体图中的两相区将成为 p - T 图中的平衡线。图 2-1 中的 S/L、V/S 和 V/L 两相区,在图 2-2 中将分别成为三条饱和线——表示固液平衡的熔化曲线、汽固平衡的升华曲线和汽液平衡的汽化曲线,见图 2-2。图 2-1 中的三相线和临界点分别成为了 p - T 图上的两个点(分别标作 t 和 C),它们是汽化曲线的两个端点。纯物质的汽化曲线就是蒸汽压曲线。汽化曲线终止于临界点,而熔化曲线可以向上无限延长,或与另外新生成的固相或液相的平衡线相交。

在两维图中,将出现第三个变量的等变量线。图 2-2 中的虚线是等容线,它们是图 2-1 中的垂直于 V 轴的平面与三维曲面的相交线在 p - T 图的投影。所以,位于汽化曲线上方的等容线在液相区,其 $V < V_c$;位于汽化曲线下方的等容线在汽相区,其 $V > V_c$;与汽化曲线在 C 点相连接的是临界等容线,其 $V = V_c$,在超临界流体区。这些等容线的曲率都较小,故在图中好像是直线。

很明显,图 2-1 的 p - V - T 图上的两相共存区投影到 p - V 图上应该是一个面,因为互成平衡的两相虽有相同的压力和温度,但有不同的摩尔体积。投影图 2-3 中显示出两相平衡共存区和单相区(含固相的区域没有包含在内)。包围汽液平衡共存区的是饱和液体线和饱和蒸汽线,其左侧 $V < V_c$ 的曲线是饱和液体,而右侧 $V > V_c$ 的曲线是饱和蒸汽。两条曲线在临界点是平滑相连的。所以在临界状态,汽体和液体是相同的。饱和液体实际上是代表刚刚开始平衡汽化(形象地说就是产生第一个气泡),故饱和液体线也称为泡点线;饱和汽体实际上是代表刚刚开始冷凝(形象地说就是产生第一个液滴),故饱和汽体线也称为露点线。某一温度下的纯物质,在 p - V 图上泡点和露点是两个点,而它们在 p - T 图上则是重合在汽化曲线上,对于混合物情况则要复杂得多,在第 5 章中将再讨论。

在 p - V 图也会出现等温线。图 2-3 的虚线就是不同温度的等温线,在高

温和低压区域, 等温线成了简单的双曲线, 可以用理想气体状态方程描述。

随着温度的下降和压力的升高, 气体的行为就会偏离理想气体。当达到临界温度 (T_c) 等温线时, 在临界点 C 又表现出特殊的性质, 即是一水平线的拐点, 数学上可以表示为

$$(\partial p / \partial V)_T = 0 \quad (\text{在 } C \text{ 点}) \quad (2-1)$$

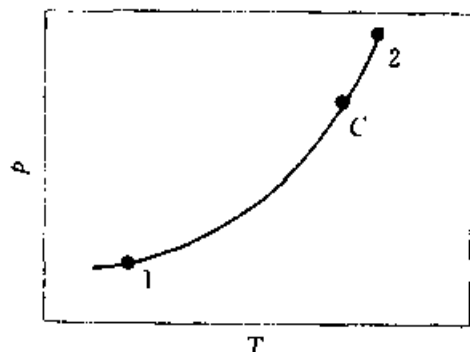
$$(\partial^2 p / \partial V^2)_T = 0 \quad (\text{在 } C \text{ 点}) \quad (2-2)$$

临界温度之下 ($T < T_c$) 的亚临界等温线被 D 和 E 分为三段, D 、 E 分别代表饱和液体、饱和蒸汽, 左段代表液体, 因液体的相对不可压缩性, 曲线较陡; 右段是蒸汽, 连接它们的中段是水平线 DE , 代表着汽液平衡。水平段等温线对应的压力是汽液平衡压力, 即饱和蒸汽压 p^s (简称蒸汽压)。蒸汽压是系统温度的单调函数, 如图 2-2 中的汽化曲线所示。

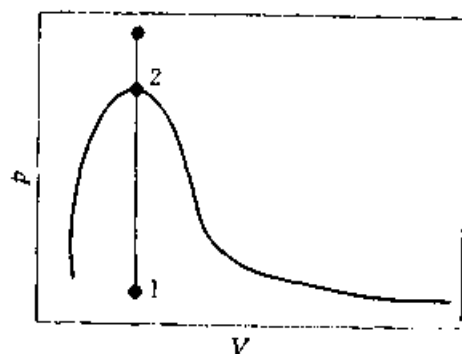
在特定条件下, 液体能以过冷形式存在, 如 2.9.1 中图 2-5 中的曲线①-②, 过冷液体的压力低于同温度下的饱和蒸汽压; 同样, 气体也能以过热形式存在, 如 2.9.1 中图 2-5 中的曲线⑤-④, 过热蒸汽的压力高于同温度下的饱和蒸汽压。

虽然不同物质的 p - V - T 相图有所不同, 但是, 它们的共性对于我们来说是十分有用的, 如式 (2-1) 和式 (2-2) 的普遍化规律等, 对状态方程等的研究意义很大。另外, 一些常见的流体, 已经具有相当详细和准确的 p - V - T 和其他的热力学性质相图, 在实际应用中既直观又方便。我们将在第 4 章中再讨论热力学性质图表。

例题 2-1 在一个刚性的容器中, 装入了 1mol 的某一纯物质, 容器的体积正好等于该物质的摩尔临界体积 V_c 。如果使其加热, 并沿着例图 2-1 的 p - T 图中的 $1 \rightarrow C \rightarrow 2$ 的途径变化 (C 是临界点)。请将该变化过程表示在 p - V 图上, 并描述在加热过程中各点的状态和现象。



例图 2-1 物质的 p - T 图



例图 2-2 p - V 图

解: 由于加热过程是等容过程, $1 \rightarrow C \rightarrow 2$ 是一条 $V = V_c$ 的等容线, 所以

在 p - V 图上可以表示为如例图 2-2 所示。

点 1 表示容器中所装的是该纯物质的汽液混合物（由饱和蒸汽和饱和液体组成）。沿 1-2 线，是表示等容加热过程。随着过程的进行，容器中的饱和液体的体积与饱和蒸汽体积的相对比例有所变化，但由图 2-2 知变化不是很大。到临界点 C 点时，汽液相界逐渐消失。继续加热，容器中一直是均相的超临界流体。在整个过程中，容器内的压力是不断增加的。

请思考：在其他条件不变的情况下，若容器的体积小于或大于 V_c ，加热过程的情况又将如何？请将变化过程表示在 p - V 图和 p - T 图上。

2.3 状态方程 (EOS)

状态方程是物质 p - V - T 关系的解析式。从 19 世纪的理想气体方程开始，状态方程一直在发展和完善之中。状态方程可以分为下列三类。

第一类是立方型状态方程，如 van der Waals、RK、SRK、PR 等；

第二类是多常数状态方程，如 virial、BWR、MH 等；

第三类是理论型状态方程。

第一类和第二类状态方程直接以工业应用为目标，在分析和探找流体性质规律的基础上，结合一定的理论指导，由半经验方法建立模型，并带有若干个模型参数，需要从实验数据确定。一般来说，状态方程包含的流体性质规律愈多，方程就愈可靠，描述流体性质的准确性越高，范围越广，模型越有价值。即使是经验型状态方程也不是简单的拟合实验数据，与研究者的理论素质、经验和技巧密切相关。

物质的宏观性质决定于其微观结构，科学工作者一直致力于从微观出发建立状态方程。第三类的状态方程就是分子间相互作用与统计力学结合的结果。但是，微观现象如此复杂，目前情况下，其结果离实际使用仍有差距。

从简单性、准确性和所需要的输入数据诸方面考察，目前，第一、二类的经验型状态方程一般较第三类方法更具优势。本教材讨论模型的目的在于应用，故主要介绍第一类和第二类的半经验型状态方程。

状态方程的建立过程大多数是从纯物质着手，通过引入混合法则，再应用于混合物的热力学性质计算。

状态方程的发展是从气体开始的，但现在已有许多状态方程不仅能用于气相，而且可以用到液相区，甚至还在向固相发展^[3~4]，这给一个模型计算多种性质提供了条件。

方程的准确性和简单性一直是状态方程发展中的一对矛盾。虽然当今的计算机已十分发达，但工业应用中仍渴望着形式简单和准确度高的状态方程，目前还没有一个状态方程能在整个的 p - V - T 范围内对物质的热力学性质准

确地作出描述。

状态方程是关于流体 p - V - T 之间的解析表达式。既有将 p 作为函数 (T , V 作自变量) 的形式

$$p = p(T, V) \quad (2-3)$$

也有以 V 为函数 (T , p 作自变量) 的形式

$$V = V(T, p) \quad (2-4)$$

这两种形式的状态方程由于采用的自变量不同, 不仅适用的范围有所不同, 而且, 使用的方法上也有所差别。从目前的研究和应用情况看, 以式 (2-3) 为多见。式 (2-4) 的状态方程在工程也有应用, 但一个这样的状态方程, 是较难同时表达两个相的热力学性质的, 故在非均相系统中的应用受到限制。式 (2-3) 形式的状态方程在本教材将是介绍和应用的重点。

但特别要注意的是, 以 T , V 是自变量的状态方程 [如式 (2-3)], 虽然能方便地用以 T , V 为独立变量的系统的性质计算, 但也可以用于以 T , p 为独立变量的系统的性质计算, 只是计算时需要先计算 V (类似于数学上的求反函数)。对于式 (2-4) 的情况是相似的。

2.4 立方型状态方程

状态方程应反映分子间的相互作用。立方型状态方程可以展开成为 V 的三次方形式, 它一般由斥力项和引力项组成

$$p = p_{\text{rep}} + p_{\text{att}} \quad (2-5)$$

一般情况下, $p_{\text{rep}} > 0$, 而 $p_{\text{att}} < 0$ 。

2.4.1 van der Waals (vdW) 方程

vdW 方程是一个著名的状态方程, 其形式为

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2-6)$$

vdW 方程能同时表达汽、液两相和计算出临界点。这是它以前的状态方程所没有的。vdW 方程虽然形式简单, 并将 a , b 简化成常数, 但准确度有限, 实际中较少使用。尽管如此, vdW 方程在流体理论和状态方程的发展中起到了重要的作用。人们给予了 vdW 方程高度的评价和重视, 进行了许多的改进, 并获得了很大的进展。vdW 方程可以化为 V 的三次多项式, 故称为立方型方程。

由式 (2-1) 和式 (2-2) 可以将 vdW 常数 a , b 与临界参数关系起来。将式 (2-6) 代入式 (2-1) 和 (2-2), 得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,c} = -\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T,c} = \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0$$

解上述联立方程组得 a, b

$$a = \frac{9}{8}RT_cV_c \quad b = \frac{V_c}{3} \quad (2-7)$$

将式 (2-7) 代入 vdW 方程式 (2-6), 并应用于临界点, 得

$$p_c = \frac{RT_c}{V_c-b} - \frac{a}{V_c^2} = \frac{RT_c}{V_c-V_c/3} - \frac{9RT_cV_c/8}{V_c^2} = \frac{3}{8} \frac{RT_c}{V_c}$$

或

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (2-8)$$

将式 (2-8) 与式 (2-7) 结合, 可以得到以 T_c 和 p_c 表达的 vdW 常数

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64 p_c^2} \quad (2-9)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c} \quad (2-10)$$

两常数的 vdW 方程给出了一个固定的临界压缩因子, 即 $Z_c = 0.375$ 。但
我们知道, 实际流体的 Z_c 因物质而异, 多数的流体的 Z_c 在 0.23~0.29 之间,
明显低于 vdW 方程的 Z_c 。因此在一定的 p_c 和 T_c 下, 由 vdW 计算的 V_c 大于
实际流体的 V_c , 反映了该方程描述流体 p - V - T 性质的不足。

可以推测, 二参数立方型方程, 若根据式 (2-1) 和式 (2-2) 的条件确定
其在临界温度下的常数, 那么, 只能给出一个固定的 Z_c , 这是两参数立方型
方程的不足之处 (多常数的状态方程可以对此有所改进)。然而, 状态方程 Z_c
值的大小与其形式有关。所以, 两参数立方型状态方程计算的 Z_c 与实测 Z_c 的
符合程度是方程优劣的标志之一。下面讨论其他常用的立方型方程, 它们多
数是基于 vdW 方程的改进。

2.4.2 Redlich-Kwong (RK) 方程^[5]

RK 方程采用了与 vdW 相同的斥力项, 引力项与温度之间是一个简单的
 $T^{-0.5}$ 关系, 与摩尔体积的关系也对 vdW 方程作了修正。RK 方程可以写成如
下的形式

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a/\sqrt{T}}{V(V+b)} \quad (2-11)$$

RK 方程常数与 T_c, p_c 的关系仍可以从式 (2-1) 和式 (2-2) 得到, 其推导过
程类似于 vdW 方程, 结果为

$$a = \frac{\sqrt[3]{2}-1}{3} \frac{R^2T_c^{2.5}}{p_c} \approx 0.42748 \frac{R^2T_c^{2.5}}{p_c} \quad (2-12)$$

$$b = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2}-1)} \frac{RT_c}{p_c} \approx 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (2-13)$$

并可以得到 RK 方程的 $Z_c = 1/3 = 0.333$, 该数值虽然小于 vdW 方程的 Z_c , 但是仍然偏大。

RK 方程能较成功地用于气相 p - V - T 的计算, 但液相的效果较差, 也不能预测纯流体的蒸汽压 (即汽液平衡)。1972 年, Soave 修正了 RK 方程, 用了—个更灵活的温度函数 $a(T)$ 代替原来的 $a/T^{0.5}$, 并增加了一定的纯流体性质的信息 (如蒸汽压数据) 来确定方程常数 $a(T)$ 的形式, 使之成为了一个与物质有关的温度函数式。

2.4.3 Soave (SRK) 方程^[6]

SRK 方程形式为

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (2-14)$$

a 为两因子的乘积

$$a = a_c \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (2-15)$$

式(2-15)中的 a_c 是与临界参数有关的常数, $\alpha(T_r, \omega)$ 是温度和偏心因子^①的函数, 并规定其在临界温度下的值为 1, 即 $\alpha(T_r=1, \omega)=1$ 。SRK 方程式(2-14)中 b 和式(2-15)中的 a_c 应分别与 RK 方程的 b 和 $a/\sqrt{T_c}$ 是一样的, 即

$$a_c = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad (2-16)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c} \quad (2-17)$$

可见在临界等温线上, RK 方程与 SRK 是完全一样的, 故 SRK 方程的临界压缩因子也是, $Z_c = 1/3$ 。

Soave 在确定 $\alpha(T_r, \omega)$ 的函数关系时, 考虑了烃类在不同温度下的蒸汽压数据 (这种考虑涉及到状态方程计算纯流体的汽液平衡的知识, 故忽略推导过程), 得到的 $\alpha(T_r, \omega)$ 的表达式为

$$\alpha^{0.5} = 1 + (0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{0.5}) \quad (2-18)$$

与 RK 方程相比, SRK 方程大大提高了表达纯物质汽液平衡的能力, 使之能用于混合物的汽液平衡计算, 故在工业上获得了广泛的应用。

2.4.4 Peng-Robinson (PR) 方程^[7]

RK 和 SRK 方程都存在着一个明显的不足, 就是预测液相摩尔体积不够准确, 且有一个偏大的 Z_c 。为了改善其不足, Peng 和 Robinson 提出了他们的

① 偏心因子的定义见 2.6.1。

状态方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2-19)$$

并采用了类似于式 (2-15) 的 a 表达式。由式 (2-1) 和式 (2-2) 的临界点条件可以得到 PR 方程常数

$$a_c = 0.457235 \frac{(RT_c)^2}{p_c} \quad (2-20)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{p_c} \quad (2-21)$$

和临界压缩因子 $Z_c = 0.307$ (比 SRK 的 0.333 有了很大的改进, 但是较真实流体仍有差别)。实践表明, PR 方程预测液体摩尔体积的准确度较 SRK 确有了明显的改善。

Peng 和 Robinson 延用了 SRK 方程 $a(T_r, \omega)$ 的形式, 并使状态方程拟合不同烃类从正常沸点至临界点之间的蒸汽压数据, 获得下列普遍化关联式

$$a^{0.5} = 1 + (0.37646 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5}) \quad (2-22)$$

无论是 SRK 还是 PR 方程均能较好预测流体的蒸汽压。这一特点无疑是得益于常数 a 的表达式, 因为它满足了纯物质不同温度下的汽液平衡条件 (即拟合了蒸汽压数据)。如果说 SRK 和 PR 方程计算蒸汽压是一种拟合的话, 那么, 它们预测摩尔体积的优劣不能不说与方程形式密切相关。

立方型状态方程还有许多, 如 Harnens-Knapp 方程^[8]、Patel-Teja^[9]方程等, 它们某种程度上具有一定的特色, 如属于三参数的立方型方程, 可以得到与物质有关的临界压缩因子 Z_c , 克服了两参数状态方程在临界点的不足。由于立方型状态方程的数量较多, 在此不再一一讨论。

由上可知, 立方型状态方程形式简单, 常数进行了普遍化处理, 只需要输入纯物质的 T_c 、 p_c 和 ω 的数据就可应用。加之数学上可以得到立方型方程解析的体积根, 给工程应用带来很大的便利。但它们有着内在的缺陷, 难以在大范围内和描述不同的热力学性质方面得到满意的效果。

一般认为, 方程常数更多的高次型状态方程, 适用的范围更大, 准确性更高。但计算量和复杂性也往往随之增大。在电算技术高度发达的今天, 多常数方程的实际应用和研究受到重视。更多的方程常数, 就需要更多的流体物性的信息来确定, 方程所包含的流体的信息愈多, 方程的预测效果就愈好。

2.5 多常数状态方程

立方型方程的发展是基于了 vdW 方程, 而多常数状态方程是与 virial 方程相联系的。

2.5.1 virial 方程

最初的 virial 方程是以经验式提出的,之后由统计力学得到证明。virial 方程有密度型

$$Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \cdots \quad (2-23)$$

和压力型

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + \cdots \quad (2-24)$$

方程 (2-23) 或 (2-24) 中的 B 、 C ... (或 B' 、 C' ...) 称作 virial 系数,两种 virial 系数之间是相互联系的。并且任何状态方程都可以通过级数展开,转化为 virial 方程的形式,如将 vdW 方程展开成为无穷级数

$$\begin{aligned} p &= \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \cdots \right) - \frac{a}{V^2} \\ &= RT \left(\frac{1}{V} + \frac{b-a/RT}{V^2} + \frac{b^2}{V^3} + \cdots \right) \end{aligned}$$

与式 (2-23) 比较同类项, vdW 方程常数就与 virial 系数联系起来了。

微观上, virial 系数反映了分子间的相互作用,如第二 virial 系数 (B 或 B') 反映了两分子间的相互作用,第三 virial 系数 (C 或 C') 反映了三分子间的相互作用等等。宏观上, virial 系数仅是温度的函数。

由于方程 (2-24) 的收敛速度较慢,一般在低密度条件下才使用。实际中常采用 virial 方程,式 (2-23) 的截断式,如常见的两项 virial 截断式

$$Z = \frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} \quad (2-25)$$

必须注意,高次 virial 项并非无关紧要的,在高密度时,高次项的影响非常敏感。使用截断式,要注意所允许的温度、压力范围。

第二 virial 系数已得到了广泛的理论和实验研究,但第三或更高阶的 virial 系数则研究较少。在有关手册^[10]中都可以查到常用物质的第二 virial 系数。在查不到数据时, virial 系数可以用关联式计算。第二 virial 系数的关联式较多,下式是由 Tsonopoulos^[11]提出的对应态关联式,较多地应用于非、弱极性物质

$$\frac{Bp_c}{RT_c} = B^{(0)} + \omega B^{(1)} \quad (2-26)$$

其中

$$\begin{aligned} B^{(0)} &= 0.1445 - \frac{0.33}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8} \\ B^{(1)} &= 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8} \end{aligned} \quad (2-27)$$

virial 系数也可以从 p - V - T 数据来确定。将式 (2-23) 改写为

$$V\left(\frac{pV}{RT}-1\right)=B+\frac{C}{V}+\dots$$

由等温的 p - V - T 数据, 用 $V\left(\frac{pV}{RT}-1\right)$ 对 $\frac{1}{V}$ 作图, 在密度不太高的条件下应该是一条近似的直线, 将直线外推至 $\frac{1}{V} \rightarrow 0$, 所得的截距和斜率分别就是该温度下的第二和第三 virial 系数。

另外, 还可以证明, 第二 virial 系数与 $Z \sim p$ 图上的等温线在 $p \rightarrow 0$ 时的斜率有关。用 $V = ZRT/p$ 代入式 (2-23), 得到

$$Z = 1 + \frac{Bp}{ZRT} + \frac{Cp^2}{(ZRT)^2} + \dots$$

在 $p \rightarrow 0$ 时, 上式右边第三及以后的项为更高阶无穷小, 所以有

$$B = RT \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{Z-1}{p} \right) \quad (2-28)$$

因为 $\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{Z-1}{p} \right) = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{1}{RT} \left(V - \frac{RT}{p} \right)$, 在 $p \rightarrow 0$ 时, 虽然 $pV \rightarrow RT$, 但并非总有 $V - \frac{RT}{p} \rightarrow 0$, 而为两个大数之差, 产生了一个很小的非恒零值, 此种结果或许有些令人感到意外。在式 (2-28) 中应用微积分中的洛毕达法则, 有

$$B = RT \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_T \quad (2-29)$$

实际上, 随着温度的升高, $Z \sim p$ 图上的等温线在 $p \rightarrow 0$ 时的斜率由负变为正, 式 (2-29) 表示, 第二 virial 系数 B 只在某一温度下变为零, 这一温度称为 Boyle 温度, 用 T_B 表示, 即 $B(T_B) = 0$ 或 $\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{Z-1}{p} \right)_{T=T_B} \rightarrow 0$ 。

对于高压或高密度的流体则需要用到第三及更高阶的 virial 系数, 但是, 高阶的 virial 系数的估算式目前尚不很成功。发展高次型的状态方程是在更广泛范围内描述流体热力学性质的重要途径。高次型状态方程与 virial 方程有一定的关系。BWR 和 MH 方程是两个重要的多常数状态方程, 实际中得到了较多的使用。

2.5.2 Benedict-Webb-Rubin (BWR) 方程^[12]

$$\begin{aligned} p = RT\rho + \left(B_0RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + (bRT - a) \rho^3 + a_0 \rho^6 \\ + \left(\frac{c\rho^6}{T^2} \right) (1 + \gamma \rho^2) \exp(-\gamma \rho^2) \end{aligned} \quad (2-30)$$

以上的 BWR 方程是第一个能在高密度区表示流体 p - V - T 和计算汽液平衡的多常数方程, 在工业上得到了一定的应用。原先该方程的 8 个常数是从烃类的 p - V - T 和蒸汽压数据拟合得到。但后人为了提高方程的预测性, 对

BWR 方程常数进行了普遍化处理,即能从纯物质的临界压力、临界温度和偏心因子估算常数。

由于 BWR 方程在工业上的应用,方程也不断地被改进,如现已有 12 常数型,20 常数型,25 常数型甚至更多的常数。随着常数的增加,准确性和使用范围也不断提高,但方程形式愈加复杂,有时作特殊的用处。由于 BWR 方程的数学形式上的规律性不好,给数学推导、数值求根乃至方程的改进和发展等都带来了一定的不便。

2.5.3 Martin-Hou (MH) 方程^[13]

我国学者侯虞钧和美国的马丁教授在 20 世纪 50 年代初提出了著名的马丁-侯方程(简称 MH 方程),其数学形式整齐

$$p = \sum_{k=1}^5 \frac{F_k(T)}{(V-b)^k} \quad (2-31)$$

其温度函数也很有规律

$$\begin{aligned} F_1(T) &= RT \\ F_2(T) &= A_2 + B_2 T + C_2 e^{-5.475T/T_c} \\ F_3(T) &= A_3 + B_3 T + C_3 e^{-5.475T/T_c} \\ F_4(T) &= A_4 + B_4 T + C_4 e^{-5.475T/T_c} \\ F_5(T) &= A_5 + B_5 T + C_5 e^{-5.475T/T_c} \end{aligned} \quad (2-32)$$

在原始 MH 方程(常称为 MH-55)中,常数 $B_4 = C_4 = A_5 = C_5 = 0$ 。

MH-55 方程虽然有 9 个常数,但这些常数的求取很有特色,不但反映了较多的热力学性质的普遍化规律,而且只需要输入纯物质的临界参数和一点的蒸汽压数据,就能从数学公式计算出所有的常数。这样不仅可以减少状态方程对实验数据的依赖性,提高其预测能力,而且方程的可靠性大为提高。实践表明,该方程不仅准确度高,而且适用范围广,能用于包括非极性至强极性的化合物,是一个能从较少输入信息获得多种热力学性质的最优秀的状态方程之一。1981 年侯虞钧等^[14]增加了 B_4 常数,改进了状态方程(称为 MH-81)。MH-81 状态方程能够同时用于汽、液两相,且常数的计算并不需要增加更多的实验信息。现 MH 方程已广泛地应用于流体 p - V - T 、汽液平衡、液液平衡、焓等热力学性质推算,并被用于大型合成氨装置的设计和过程模拟中。

例题 2-2 用 RK 方程计算异丁烷:(a) 在 420K 和 2MPa 时的摩尔体积(实验值是 $1411.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$);(b) 在 380K 时的饱和汽、液相摩尔体积,已知该温度下的蒸汽压是 2.25MPa(实验值分别是 $866.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $140.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)。

解: 查附录 A-1 得异丁烷的临界参数

$$T_c = 408.1\text{K}, p_c = 3.648\text{MPa}, \omega = 0.176$$

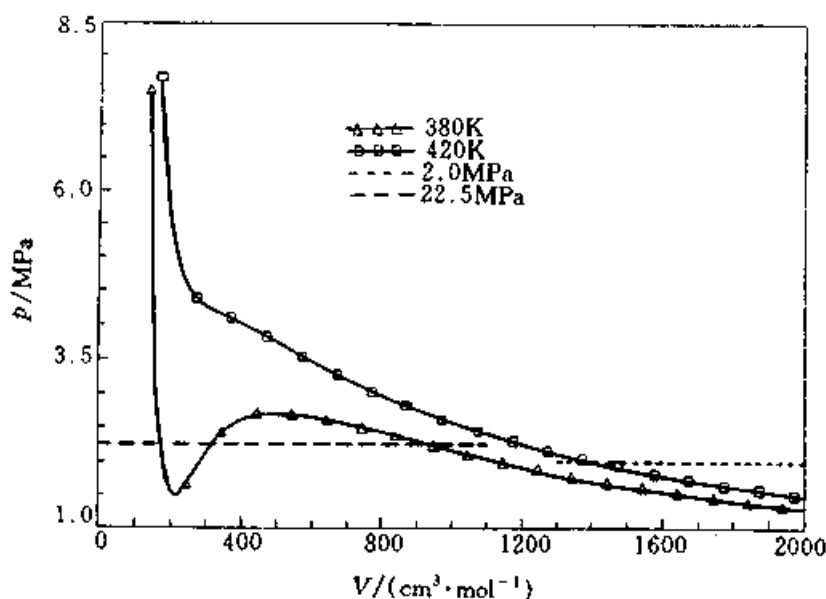
代入式 (2-12) 和式 (2-13) 计算 RK 方程常数

$$a = 2.725 \times 10^6 \text{MPa} \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}, b = 80.58 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

将常数 a, b 代入方程 (2-11) 中, 作出 p - V 图上的 380K 和 420K 和两条等温线 (见例图 2-3) 用图解求解方程的根, 结果如下。

(a) $T = 420\text{K}$ 和 $p = 2\text{MPa}$ 时, 方程有一个根, 即为气相摩尔体积, 即 $V^v = 1404.5 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。与实验值的偏差为 -0.5% 。

(b) $T = 380\text{K}$ 时的饱和蒸汽压是 $p^s = 2.25\text{MPa}$ 时, 方程有三个根, 分别是 $174.0 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $313.8 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $916.1 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。其中, 最小根、最大根分别代表饱和液相、饱和汽相的摩尔体积, 即 $V^s = 174.0 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; $V^{sv} = 916.1 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。饱和汽、液体的摩尔体积与实验值的相对偏差分别为 5.8% 和 23.7% 。



例图 2-3 图解法求状态方程的根

可见 RK 方程计算液相体积的偏差是相当大的。另外, 由相律可知, 原则上, (b) 的计算中的饱和蒸汽压是没有必要指定的。将来通过学习第 4 章后, 我们就可以从状态方程计算出一定温度下的饱和蒸汽压。不过用 RK 方程计算饱和蒸汽压的误差很大, 应该选用能同时适合于汽、液相的状态方程, 如 SRK、PR、MH-81 等状态方程。

一般状态方程的常数都是带单位的, 计算时要特别注意单位的统一。计算方程常数时所用的 p_c 、 V_c 、 T_c 的单位应与状态变量 p 、 V 、 T 的单位保持一致; 而且所用单位还决定了普适气体常数 R 的取值。如下表

变 量 单 位			普适气体常数 R	
p_c 和 p	V_c 和 V	T_c 和 T	数值	单位
Pa	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	K	8.314	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
MPa	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	K	8.314	$\text{MPa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
bar	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	K	83.14	$\text{bar} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
atm	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	K	82.06	$\text{atm} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

一般情况下, 应尽可能采用国际单位制。

2.6 对应态原理 (CSP)

对应态原理也是一种状态方程。van der Waals 首先提出了二参数对应态原理。将式 (2-7) 代入式 (2-6) 中, 得

$$p = \frac{RT}{V - V_c/3} - \frac{9/8 RT_c V_c}{V^2}$$

经过无因次化处理, 得

$$\frac{p}{p_c} = \frac{3}{8} \frac{RT_c}{p_c V_c} \left[\frac{8(T/T_c)}{3(V/V_c) - 1} - \frac{3}{(V/V_c)^2} \right]$$

若以对比参数, $T_r = T/T_c$, $p_r = p/p_c$, $V_r = V/V_c$ 来表示, 即得到 vdW 方程的对比形式

$$p_r = \frac{8}{3} \frac{T_r}{V_r - 1/3} - \frac{3}{V_r^2} \quad (2-33)$$

由于式 (2-33) 只含有纯数值和对比参数, 即 $V_r = V_r(T_r, p_r)$ 或 $Z = Z(T_r, p_r)$, 表明了有相同对比温度、对比压力下, 任何气体或液体的对比体积 (或压缩因子) 是相同的。以后我们将会知道, 其他的对比热力学性质之间也存在着较简单的对应态关系。两参数对应态原理虽然不够准确, 只能适合于简单的球形流体, 但对应态原理的概念, 使流体性质在对比状态下便于比较, 并统一到较好的程度, 也给状态方程的研究以重要启示。

对应态原理是一种特别的状态方程。也是预测流体性质最有效的方法之一。其主要思路是, 从已知的参考流体的性质 (或状态方程) 来获得我们所感兴趣的研究流体的性质 (或状态方程), 对应态原理的发展主要沿着两条途径——多参数对应态原理和形状因子对应态原理。在多参数对应态原理中, 最实用的就是三参数对应态原理。

2.6.1 三参数对应态原理

Lydersen 等^[15]引入 Z_c 作为第三参数, 将压缩因子表示为

$$Z = Z(T_r, p_r, Z_c) \quad (2-34)$$

他们选择了包括烃、醚、酯、醇、硫醇、有机卤化物、部分无机物和水在内的 82 种物质的 p - V - T 性质和临界性质, 按 Z_c 将所选的物质分为 0.23、0.25、0.27 和 0.29 四组。分别得到了各组的 Z 和其他对比热力学性质与 T_r 和 p_r 的数据表格。这实际上相当于采用四个两参数的对应态原理。这项工作后来还得到了进一步的发展。

Pitzer^[16]研究了蒸汽压数据, 发现一类球形分子 (称为简单流体), 尽管它们的临界参数相差很大, 但在 $T_r=0.7$ 时的对比蒸汽压 $p_r^s|_{T_r=0.7} \approx 0.1$, 而其他流体 (除 H_2 和 He 外) 的 $p_r^s|_{T_r=0.7} < 0.1$ 。考虑到一般流体与简单流体对比蒸汽压的差别, 提出了偏心因子 ω 的概念

$$\omega = [\lg p_r^s(\text{简单流体}) - \lg p_r^s(\text{该流体})]_{T_r=0.7} = -1 - \lg p_r^s|_{T_r=0.7} \quad (2-35)$$

显然, 简单流体的偏心因子应等于零, 而其他流体的偏心因子则大于零 (除 H_2 和 He 外)。偏心因子是表达了一般流体与简单流体分子间相互作用的差异。

Pitzer 用偏心因子作为对应态原理的第三参数, 在 T_r, p_r 不变的条件下, 将任一研究流体 (其偏心因子是 ω) 的压缩因子关于简单流体 (其偏心因子 $\omega=0$) 展开成幂级数, 在通常的 ω 值的范围内, 只考虑一阶偏导数项, 即

$$Z = Z^{(0)} + \omega \left(\frac{\partial Z}{\partial \omega} \right)_{T_r, p_r} + \dots \approx Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \quad (2-36)$$

在式 (2-36) 中, $Z^{(0)}$ 是简单流体的压缩因子, 第二项的偏导数项 $\left(\frac{\partial Z}{\partial \omega} \right)_{T_r, p_r}$ 代表了研究流体相对于简单流体的偏差, 用 $Z^{(1)}$ 表示。 $Z^{(0)}$ 和 $Z^{(1)}$ 都视为两个对比状态参数 T_r 和 p_r 的函数, 而偏心因子 ω 是第三参数。在 Pitzer 的三参数对应态原理中, $Z^{(0)}$ 和 $Z^{(1)}$ 均是以图或表的形式给出的, 并在后续的研究中又给出了其他对比热力学性质 (如焓、熵和逸度系数) 的图表^[17]。附录 B 中给出了它们的数据表格。

Pitzer 的三参数对应态原理以图表形式给出, 使用上不太方便。1975 年, Lee 和 Kesler^[18]提出了三参数对应态原理的解析形式。除简单流体外, 又选择正辛烷作为参考流体 (r), 其偏心因子 $\omega^{(r)} = 0.3978$ 。用参考流体 (r) 相对于简单流体 (0) 的差分, $\frac{Z^{(r)} - Z^{(0)}}{\omega^{(r)} - \omega^{(0)}} = \frac{Z^{(r)} - Z^{(0)}}{\omega^{(r)}}$ 代替方程 (2-36) 中的偏导数 $\left(\frac{\partial Z}{\partial \omega} \right)$, 故方程 (2-36) 可以转化为 Lee-Kesler 方程

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} (Z^{(r)} - Z^{(0)}) \quad (2-37)$$

式 (2-37) 简称为 L-K 方程。其中, $Z^{(0)}$ 和 $Z^{(r)}$ 分别代表简单流体和参考流体的压缩因子。

在 L-K 方程中, 简单流体 (0) 和参考流体 (r) 的状态方程均是采用了修正的 BWR 方程。简单流体的方程常数由一类 $\omega^{(0)} \cong 0$ 的简单流体的压缩因子和焓的数据拟合得到, 参考流体的方程常数由正辛烷的数据得到。

可以预料, 在 L-K 方程 (2-37) 中, 研究流体与参考流体的性质越接近, 预测结果的准确性和可靠性就越高。所以采用两个非球形参考流体有可能使研究流体与参考流体的性质充分接近。1980 年, Teja^[19]发展的三参数对应态原理就是采用了两个非球形的参考流体

$$Z = Z^{(r1)} + \frac{\omega - \omega^{(r1)}}{\omega^{(r2)} - \omega^{(r1)}} (Z^{(r2)} - Z^{(r1)}) \quad (2-38)$$

式 (2-38) 称为 Teja 方程。其中, r1 和 r2 是两个参考流体, 它们可以用不同的状态方程来描述。而且允许根据研究流体的性质, 对参考流体进行适当的选择。

2.6.2 形状因子对应态原理

对应态原理的另一条发展途径是基于保形溶液理论的形状因子方法。它是通过下式将任一研究流体的 p - V - T 关系与参考流体 (0) 的状态方程联系起来

$$Z(T, V) = Z_0(T/f, V/h) \quad (2-39)$$

其中 f, h 称为保形参数, 它们与研究流体和参考流体的临界温度和临界体积之比有关

$$f = \left(\frac{T_c}{T_{0,c}} \right) \theta, \quad h = \left(\frac{V_c}{V_{0,c}} \right) \phi \quad (2-40)$$

其中, θ 和 ϕ 称为形状因子。除非研究流体与参考流体性质非常相似, 如 Ar 与 Kr, 正丁烷与异丁烷, 甚至 H_2O 与 D_2O , 可以认为是近似的保形流体对, 即 $\theta \approx 1, \phi \approx 1$ 。一般情况下形状因子是偏离 1 的。

欲通过式 (2-39) 获得研究流体的状态方程 Z , 关键有两个方面。

一是形状因子, θ 和 ϕ , 它们应该决定于研究流体和参考流体的性质。目前常用的形状因子表达式是 Leach 等人^[20]以甲烷为参考流体, 针对烃类系统提出的 [见式 (2-41)], 能用于碳氢化合物的 p - V - T 和汽液平衡等性质的计算。

$$\begin{aligned} \theta &= 1 + (\omega - \omega_0)[0.0892 - 0.8493 \ln T_r] + (0.3063 - 0.4506/T_r)(V_r - 0.5) \\ \phi &= \frac{Z_{0c}}{Z_c} \{1 + (\omega - \omega_0)[0.3903(V_r - 1.0177) - 0.9462(V_r - 0.7663) \ln T_r]\} \end{aligned} \quad (2-41)$$

另一个关键因素是参考流体的状态方程, Z_0 , 虽然只要能用于参考流体 (一般是简单流体, 如甲烷等), 但是对它的准确性和适用范围的要求是相当

高的，通常是采用多常数的高次型状态方程。

值得指出的是，以上的对应态原理的表达式都是针对压缩因子 Z 来讨论的，因为它就是状态方程，是最基本的 p - V - T 关系。经过第 3 章、第 4 章的热力学原理，完全能获得其他热力学性质的对应态关系，如 virial 系数、蒸汽压、热容、 H 、 S 、逸度系数等。

例题 2-3 若在 vdW 方程增加一个常数 c ，使之成为三常数的立方型方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V+c)^2}$$

并采用式 (2-1) 和式 (2-2) 及使状态方程满足纯流体的真实临界点 (p_c , V_c , T_c) 三个条件来确定方程常数 a , b , c ，则方程就能给出纯物质真实的临界压缩因子 Z_c 。并进一步证明由此可以得到一个三参数对应态方程，请导出对应态方程。

解：由式 (2-1) 和式 (2-2) 及状态方程符合真实的临界点 (p_c , V_c , T_c)，得

$$-\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} + \frac{2a}{(V_c+c)^3} = 0$$

$$\frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} - \frac{6a}{(V_c+c)^4} = 0$$

$$p_c = \frac{RT_c}{V_c-b} - \frac{a}{(V_c+c)^2}$$

由前两式得

$$b = \frac{V_c - 2c}{3}$$

$$a = \frac{9RT_c(V_c+c)}{8}$$

代入第三式，并令 $Z_c = p_c V_c / (RT_c)$ ，得

$$c = \frac{V_c(3-8Z_c)}{8Z_c}$$

$$b = \frac{V_c(4Z_c-1)}{4Z_c}$$

$$a = \frac{27RT_c V_c}{64Z_c}$$

将 a , b , c 代回状态方程，经过整理后得

$$p_r = \frac{4T_r}{1+4Z_c(V_r-1)} - \frac{3}{\left[1 + \frac{8Z_c(V_r-1)}{3}\right]^2}$$

这就是一个三参数对应态状态方程 $p_r = p_r(T_r, V_r, Z_c)$ 。显然它能完全正确地给出纯流体的 Z_c ，但并不能说明这样的状态方程就比 SRK、PR 等更优秀。因为判断一个状态方程的优劣，应从表达热力学性质总体上考察，并非只是临界点一个标准。

例题 2-4 估计正丁烷在 425.2K 和 4.4586MPa 时压缩因子（实验值为 0.2095）。

解：查附录 A-1 得到 $T_c = 425.18\text{K}$ ， $p_c = 3.797\text{MPa}$ ， $\omega = 0.193$

计算得 $T_r = 1$ ， $p_r = 1.175$ 。用三参数的普遍化压缩因子图来计算，查附录 B-1 得

$$Z^{(0)} = 0.23, Z^{(1)} = -0.06$$

并计算出

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} = 0.23 - 0.193 \times 0.06 = 0.2184$$

与实验数据的偏差为 4.2%。

由于所计算的状态点是在临界点附近，故在查表时应仔细。用三参数普遍化性质表计算其他热力学性质的方法也是类似的。

例题 2-5 Redial 方程， $\ln p_r^s = A - \frac{B}{T_r} + C \ln T_r + D T_r^6$ 是一个较优秀的蒸汽压方程。现已通过测定正丁醇（1）和正辛醇（2）的蒸汽压数据并得到了它们的 Redial 方程常数分别是 $A^{(1)}$ ， $B^{(1)}$ ， $C^{(1)}$ ， $D^{(1)}$ 和 $A^{(2)}$ ， $B^{(2)}$ ， $C^{(2)}$ ， $D^{(2)}$ 。现欲知正己醇的蒸汽压与温度的关系，试用对应态原理估计。已知正丁醇、正己醇和正辛醇的偏心因子分别是 0.59、0.56 和 0.53。

解：已知 $\omega^{(1)} = 0.59$ ， $\omega = 0.56$ ， $\omega^{(2)} = 0.53$ ，由 Teja 的三参数对应态原理得蒸汽的关系式

$$(\ln p_r^s) = (\ln p_r^s)^{(1)} + \frac{\omega - \omega^{(1)}}{\omega^{(2)} - \omega^{(1)}} [(\ln p_r^s)^{(2)} - (\ln p_r^s)^{(1)}]$$

由于

$$(\ln p_r^s)^{(1)} = A^{(1)} - \frac{B^{(1)}}{T_r} + C^{(1)} \ln T_r + D^{(1)} T_r^6$$

$$(\ln p_r^s)^{(2)} = A^{(2)} - \frac{B^{(2)}}{T_r} + C^{(2)} \ln T_r + D^{(2)} T_r^6$$

$$\frac{\omega - \omega^{(1)}}{\omega^{(2)} - \omega^{(1)}} = \frac{0.56 - 0.59}{0.53 - 0.59} = 0.5$$

所以

$$(\ln p_r^s) = (\ln p_r^s)^{(1)} + \frac{\omega - \omega^{(1)}}{\omega^{(2)} - \omega^{(1)}} [(\ln p_r^s)^{(2)} - (\ln p_r^s)^{(1)}]$$

$$\begin{aligned}
 &= (\ln p_i^s)^{(1)} + 0.5 [(\ln p_i^s)^{(2)} - (\ln p_i^s)^{(1)}] \\
 &= 0.5 [(\ln p_i^s)^{(2)} + (\ln p_i^s)^{(1)}]
 \end{aligned}$$

故正己醇的蒸汽压方程式为

$$\begin{aligned}
 (\ln p_i^s) = & [A^{(1)} + A^{(2)}]/2 - \frac{[B^{(1)} + B^{(2)}]/2}{T_i} + [C^{(1)} + C^{(2)}]/2 \cdot \ln T_i \\
 & + [D^{(1)} + D^{(2)}]/2 \cdot T_i^6
 \end{aligned}$$

2.7 流体的饱和热力学性质

常用的流体饱和热力学性质主要有蒸汽压, 汽化焓, 汽化熵, 饱和汽, 液相摩尔体积等。

2.7.1 饱和蒸汽压、汽化焓和汽化熵

纯物质在一定温度 ($< T_c$) 下, 能使汽液共存的压力即为蒸汽压。在 p - T 图上, 表达汽液平衡的蒸汽压曲线始于三相点而终止于临界点。蒸汽压是温度的一元函数, 这种函数解析式即为蒸汽压方程。目前尚未见到有两个纯物质有着完全相同的蒸汽压曲线, 可见蒸汽压表达物性的唯一性。现大部分常见的物质的蒸汽压已经得到了广泛测定。

我们以后将会知道, 一个能同时适用于汽、液两相的状态方程包含了蒸汽压信息, 结合汽液平衡条件, 状态方程就能计算蒸汽压。但实际中更多的还是用蒸汽压方程来计算。不同蒸汽压方程, 其准确性和使用范围差别较大。Clapeyron 方程反映了蒸汽压关系

$$\frac{dp^s}{dT} = \frac{\Delta H^{\text{vap}}}{T \Delta V^{\text{vap}}} \quad (2-42)$$

其中

$$\begin{aligned}
 \Delta H^{\text{vap}} &= H^{\text{sv}} - H^{\text{sl}} \\
 \Delta V^{\text{vap}} &= V^{\text{sv}} - V^{\text{sl}}
 \end{aligned}$$

式中 $H^{\text{sv}}, H^{\text{sl}}$ ——温度 T 下的饱和汽、液相摩尔焓;

$V^{\text{sv}}, V^{\text{sl}}$ ——温度 T 下的饱和汽, 液相摩尔体积。

式 (2-42) 可转化为

$$\frac{d \ln p^s}{dT} = \frac{\Delta H^{\text{vap}}}{R \Delta Z^{\text{vap}}} \cdot \frac{1}{T^2} \quad (2-43)$$

显然, 式 (2-43) 中的 $\frac{\Delta H^{\text{vap}}}{R \Delta Z^{\text{vap}}}$ 仅是温度的函数, 若知道了 $\frac{\Delta H^{\text{vap}}}{R \Delta Z^{\text{vap}}}$ 与温度的函数关系, 则蒸汽压方程就可以通过积分式 (2-43) 得到。

最简单的办法是假定 $\frac{\Delta H^{\text{vap}}}{R \Delta Z^{\text{vap}}}$ 是一个不随温度变化的常数 (即 B)。积分式 (2-43) 可以得到下列简单的蒸汽压方程

$$\ln p^s = A - B/T \quad (2-44)$$

其中, A 是积分常数。

著名的 Antoine 方程, 实际上是经过修正式 (2-44) 而得到的

$$\ln p^s = A - B/(C+T) \quad (2-45)$$

我们可较方便地查到大多数物质的 Antoine 方程的常数。附录 A-2 中选了部分物质的 Antoine 常数, 使用中应注意适用的温度范围和单位。

假设不同的 $\frac{\Delta H^{\text{vap}}}{R\Delta Z^{\text{vap}}}$ 的温度函数, 也能得到其他的形式蒸汽压方程。

在缺乏蒸汽压数据或蒸汽压方程常数的条件下, 也可以用经验方法估计。如下列三参数对应态关联式就可以从 T_c 和 p_c 来估算蒸汽压

$$\ln(p^s/p_c) = f^{(0)} + \omega f^{(1)} \quad (2-46)$$

其中

$$f^{(0)} = 5.92714 - 6.09648/T_r - 1.28862 \ln T_r + 0.169347 T_r^6$$

$$f^{(1)} = 15.2518 - 15.6875/T_r - 13.4721 \ln T_r + 0.43577 T_r^6$$

汽化焓 (ΔH^{vap}) 是伴随着液相向汽相平衡转化过程的潜热 (还有其他的相变化潜热, 如升华焓、熔化焓), 它仅是温度的函数。汽化焓是重要的物性数据, 随着温度的升高而下降, 当达到临界温度时, 汽化焓为零。

汽化焓可以将蒸汽压方程代入式 (2-42) 或式 (2-43) 中来计算, 但是需要有饱和汽、液相摩尔体积的数据, 以后我们也能从状态方程推算汽化焓。尽管汽化焓随温度的变化可以从蒸汽压方程得到, 但实际中常用 Watson 所提出的经验式, 从某一温度下的汽化焓值来推算其他温度下的汽化焓值

$$\frac{\Delta H^{\text{vap}}(T_{1r})}{\Delta H^{\text{vap}}(T_{2r})} = \left(\frac{1-T_{1r}}{1-T_{2r}} \right)^{0.38} \quad (2-47)$$

汽化熵 ΔS^{vap} , 是平衡汽化过程的熵变化, 由于是等温过程, 汽化熵等于汽化焓除以汽化温度。

2.7.2 饱和液体摩尔体积

以上讨论的 SRK、PR、BWR、MH-81 等状态方程可用于气、液相性质计算。但是, 一般情况下, 液相误差大于气相。

实际中若仅是为了计算饱和液体体积, 用饱和液体摩尔体积方程既准确又简单。近几十年来, 已经出现了很多这样的方程。如 Yan-Woods 方程^[21]、Rackett 方程^[22]都是用临界参数来预测饱和液体体积。Rackett 方程形式如下

$$V^{\text{sl}} = V_c Z_c^{(1-T_r)^{2/7}} \quad (2-48)$$

对大多数物质的计算误差在 2% 左右。后来有许多关于 Rackett 方程的改进, 以提高其准确度和适用范围, Spancer 和 Danner^[23]修正的 Rackett 方程式为

$$V^{\text{sl}} = (RT_c/p_c) Z_{\text{RA}}^{1+(1-T_r)^{2/7}} \quad (2-49)$$

引入的 Rackett 常数 Z_{RA} ，一般需要从实验数据拟合，由于与 Z_c 的差别不是很大，在无 Z_{RA} 数据时，可用 Z_c 代替，这时式(2-49)就转变成原始的 Rackett 方程。但对于存在缔合的物质，结果仍不满意。Campbell 等^[24]将 Z_{RA} 改为下列温度的函数后，准确度有很大的改善。

$$Z_{RA} = \alpha + \beta(1 - T_r) \quad (2-50)$$

在附录 A-3 中给出部分物质的 α 和 β 的数值。

在等温条件下，液体的摩尔体积随压力的增加而减小，但只有在高压下才会明显。著名的 Tait 方程就描述这种变化规律，形式为

$$V = V_0 - D \ln \frac{p + E}{p_0 + E} \quad (2-51)$$

其中， p_0 和 V_0 是给定温度下，某一已知的参考状态的压力和摩尔体积。 D 和 E 是两个与温度有关的常数。式(2-51)表达了等温线上的液体的 V - p 关系。

目前，尚未见有专门的饱和汽相摩尔体积方程。

例题 2-6 HCN 的汽固平衡与汽液平衡蒸汽压分别为

汽固平衡线： $\ln p^s(\text{Pa}) = 26.3967 - 4293.86/T$ ($243\text{K} < T < 258\text{K}$)

汽液平衡线： $\ln p^s(\text{Pa}) = 22.7254 - 3345.79/T$ ($265\text{K} < T < 300\text{K}$)

求 (a) 汽化潜热；(b) 升华潜热；(c) 熔化潜热；(d) 三相点；(e) 正常沸点。

解：由 Clapeyron 方程 (2-43)， $\frac{d \ln p^s}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}}{R \Delta Z^{vap} T^2}$ ，得

(a) 汽化潜热

$$\begin{aligned} \Delta H^{vap} &= \frac{d \ln p^s}{dT} R T^2 \Delta Z^{vap} \approx \frac{d \ln p^s}{dT} R T^2 = \frac{d \ln p^s}{dT} R T^2 \\ &= 3345.79 \times 8.314 = 27816.90 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

(b) 同样可以得到升华潜热

$$\Delta H^{sub} = 4293.86 \times 8.314 = 35699.15 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

(c) 熔化潜热

$$\begin{aligned} \Delta H^{fus} &= H^{sl} - H^{ss} = (H^{sv} - H^{ss}) - (H^{sv} - H^{sl}) = \Delta H^{sub} - \Delta H^{vap} \\ &= 7882.25 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

(d) 由 p - T 相图知，三相点即为汽固平衡线与汽液平衡线的交点，解两条平衡线的联立方程组得 $T_t = 258\text{K}$ ， $p_t = 17998.52\text{Pa}$ 。

(e) 将 $p^s = 101325\text{Pa}$ 代入汽液平衡线中即可以解出正常沸点为 $T_b = 298.85\text{K}$ 。

注意：本题中的平衡线方程较为简单，使得潜热正好与温度无关；在 (c) 熔化潜热计算中也是认为它与温度无关；应用 Clapeyron 方程时作了简化处理，

令 $\Delta Z^{\text{sub}} = \Delta Z^{\text{vap}} = \Delta Z^{\text{sv}} = 1$, 只有对于低压下的含汽相的平衡才有效, 如对于固液平衡, 则 $\Delta Z^{\text{ls}} \neq 1$

例题 2-7 用有关饱和线方程计算异丁烷在 273.15K 时饱和蒸汽压和饱和液体摩尔体积 (实验值分别为 152561Pa 和 $100.1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), 并估计饱和汽相摩尔体积, 进一步计算汽化过程的焓 (实验值为 $20594.86 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$)、熵、热力学能、吉氏函数和亥氏函数的变化。

解: (a) 饱和蒸汽压由 Antoine 方程计算。由附表 A-2 查得 Antoine 方程常数

$$A = 6.5253, B = 1989.35, C = -36.31$$

故

$$\ln p^s = A - \frac{B}{C + T} = 6.5253 - \frac{1989.35}{273.15 - 36.31} = -1.87425$$

得

$$p^s = 0.153470 \text{ MPa} = 153470 \text{ Pa}$$

与实验值的相对偏差为 0.60%。

(b) 饱和液相摩尔体积用修正的 Rackett 方程计算。除了 T_c 和 p_c 的数据之外, 还需要 Z_{RA} 的数据。由附 A-1 查得 $T_c = 408.10 \text{ K}$, $p_c = 3.646 \text{ MPa}$, $\omega = 0.176$ 和由附录 A-3 查得 $Z_{\text{RA}} = 0.2757$, 则饱和液相摩尔体积为

$$\begin{aligned} V^{\text{sl}} &= (RT_c/p_c) Z_{\text{RA}}^{1+(1-T_r)^{2/7}} = (8.314 \times 408.1/3.646) \times 0.2757^{1+(1-273.15/408.1)^{2/7}} \\ &= 100.3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

与实验值的相对偏差为 0.20%。

可见, Antoine 方程和修正的 Rackett 方程计算蒸汽压和液相饱和摩尔体积的准确度都是相当高的。

(c) 先由式 (2-26) 和式 (2-27) 估计第二 virial 系数, 因为 $T_r = 273.15/408.10 = 0.6693$

$$B^{(0)} = 0.1445 - \frac{0.33}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8} = -0.71316$$

$$B^{(1)} = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r^2} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8} = -0.8136$$

$$\frac{B p_c}{RT_c} = B^{(0)} + \omega B^{(1)} = -0.85635$$

$$B = -796.913 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

(本题中的 Antoine 常数和第二 virial 系数都是 B , 注意区别)

饱和汽相摩尔体积可以用 virial 方程截断式 (2-25) 计算。并令 $p = p^s$, 式 (2-25) 可以转化为

$$p^s V^2 - RTV - BRT = 0$$

$$V = \frac{RT \pm \sqrt{(RT)^2 + 4p^s BRT}}{2p^s} \quad (\text{取正号}) \quad \frac{RT}{2p^s} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4Bp^s}{RT}} \right]$$

$$= \frac{8.314 \times 273.15}{2 \times 0.15347} \left[1 + \sqrt{1 + \left(\frac{-4 \times 796.92 \times 0.15347}{8.314 \times 273.15} \right)} \right] = 13952.28$$

所以

$$V^v = 13952.28 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

注意到 $Bp/(RT)$ 是一个足够小的数值

$$\sqrt{1 + \frac{4Bp}{RT}} \approx 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{4Bp}{RT} \right)$$

所以

$$V \approx \frac{RT}{p} + B = \frac{8.314 \times 273.15}{0.15347} - 796.92 = 14000.55 (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$$

这样计算要方便得多。

(d) 由 Clapeyron 方程 (2-43), $\frac{d \ln p^s}{dT} = \frac{\Delta H^{\text{vap}}}{R \Delta Z^{\text{vap}} T^2}$, 可以得到汽化焓, 并注意

$$\Delta Z^{\text{vap}} = \frac{p^s \Delta V^{\text{vap}}}{RT}$$

$$\begin{aligned} \Delta H^{\text{vap}} &= \frac{d \ln p^s}{dT} R T^2 \Delta Z^{\text{vap}} = \frac{d \ln p^s}{dT} T p^s \Delta V^{\text{vap}} = \frac{B}{(T+C)^2} T p^s \Delta V^{\text{vap}} \\ &= 273.15 \times 0.15347 \times \frac{1989.35}{(273.15 - 36.31)^2} \\ &\quad \times (13952.28 - 100.3) \\ &= 20593.85 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

相对于实验值的偏差是 -0.005% 。

(e) 对于平衡汽化过程, 汽化熵 $\Delta S^{\text{vap}} = \frac{\Delta H^{\text{vap}}}{T} = 75.39 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$

(f) 由定义得到汽化热力学能 $\Delta U^{\text{vap}} = \Delta H^{\text{vap}} - p^s \Delta V^{\text{vap}} = 18467.99 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$

(g) 由汽液平衡原理知 $\Delta G^{\text{vap}} = 0$

(h) $\Delta A^{\text{vap}} = \Delta U^{\text{vap}} - T \Delta S^{\text{vap}} = -p^s \Delta H^{\text{vap}} = -2125.86 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$

2.8 混合法则

人们总是首先针对纯物质研究并获得状态方程, 这些含特征参数 (如方程常数、临界参数等) 的状态方程能用于纯物质 p - V - T 或其他热力学性质计算。在研究混合物的性质时, 通常将混合物看成一个虚拟的纯物质, 并具有虚拟的特征参数, 用这些虚拟的特征参数代入纯物质的状态方程中, 就可以计算混合物的性质了。但是, 混合物的虚拟参数强烈地依赖于混合物的组成。

所谓混合法则，就是指混合物的虚拟参数与混合物的组成和所含的纯物质的参数之间的关系式。

混合法则的建立虽有一定的理论基础，但是目前尚难以完全从理论上得到混合法则。通常用是在一定的理论指导下，引入适当的经验修正，再结合实验数据才能将混合法则确定下来。

需要指出是，混合物系统所用的符号的形式将有别于纯物质系统。对于纯物质系统，一般没有必要使用代表组分的下标。对于混合物系统，带有相同下标（常简化为单个下标）者，如“ i ”或“ j ”的均是指混合物中的纯组分 i 或 j 的性质；带有不同下标者，如“ ij ”系指 i 与 j 的相互作用项；没有下标者是指混合物的性质。为了统一起见，在以后的章节中也是如此规定。如有某一摩尔性质 $M(T, p)$ ，在纯组分系统和混合物系统的符号和含义的规定如表 2-1 所示。

表 2-1 纯物质和混合物系统的符号规定

系 统	符 号	含 义
纯物质	M	摩尔性质
	M_t	总性质, $M_t = nM$ (对于均相封闭系统 M_t 与 M 的比是一常数)
混合物	M	混合物的摩尔性质
	M_i (或 M_{ii})	混合物中组分 i 的摩尔性质, 与混合物同温同压
	M_{ij}	混合物中组分 i 与组分 j 的交叉相互作用性质
	M_t	混合物的总性质, $M_t = nM$ (在敞开系统将会使用总性质)

2.8.1 virial 方程的混合法则

由于 virial 方程可以从统计力学推导证明，故它的混合法则具有理论依据。第二 virial 系数的混合法则通式为

$$B = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j B_{ij} \quad (2-52)$$

一般 B_{ij} 可以从同温度下的纯组分的 virial 系数 B_i 和 B_j 得到。若取它们的数学平均值，即 $B_{ij} = (B_i + B_j)/2$ ，代入式 (2-52) 中得

$$B = \sum_{i=1}^N y_i B_i \quad (2-53)$$

若取它们的几何平均值，即 $B_{ij} = (B_i B_j)^{0.5}$ ，代入式 (2-52) 得

$$B = \left(\sum_{i=1}^N y_i B_i^{0.5} \right)^2 \quad (2-54)$$

因为 virial 方程具有一定的理论基础，它的混合法则也为其他状态方程的混合法则的建立提供了一定的指导意义。

2.8.2 立方型方程

以 vdW 为代表的两参数立方型状态方程的常数 b 和 a 具有一定的物理意义。 b 与分子的大小有关, 几乎所有的状态方程都采用与式 (2-53) 等价的混合法则

$$b = \sum_{i=1}^N y_i b_i \quad (2-55)$$

参数 a 是分子间相互作用力的度量, 常采用式 (2-54) 的形式, 但各方程略有不同。如 RK 方程:

$$a = \left(\sum_{i=1}^N y_i a_i^{0.5} \right)^2 \quad (2-56)$$

而 SRK 和 PR 方程的常数 a 采用了式 (2-52) 的混合形式

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j a_{ij} \quad (2-57)$$

为了得到更符合实验数据的结果, 在交叉相互作用项中引入了相互作用参数 k_{ij} , 即

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (2-58)$$

式 (2-58) 中的 k_{ij} 是相互作用参数, 当 $i=j$ 时, 即同分子之间的相互作用参数, $k_{ij}=1$ 。当 $i \neq j$ 时, 代表了不同分子之间的相互作用。 k_{ij} 与 k_{ji} 并不一定相等, 但大多数的情况下作为相同处理, 即 $k_{ij}=k_{ji}$ 。它们的数值一般从混合物的实验数据拟合得到。当然也可以从混合物的第二 virial 系数的数据来决定。

2.8.3 BWR 方程

BWR 方程的混合法则可以写成如下的通式

$$\chi = \left(\sum_{i=1}^N y_i \chi_i^{1/r} \right)^r \quad (2-59)$$

其中, r 的数值见表 2-2。(注意: BWR 方程的混合法则还有其他的形式)

表 2-2 BWR 方程混合法则通式 (2-59) 中的 r 值

χ	A_0	B_0	C_0	a	b	c	α	γ
r	2	1	2	3	3	3	3	2

2.8.4 MH-81 方程

目前, MH-81 方程采用温度函数混合法则。该混合法则的建立显然也受到了 virial 方程混合法则的影响。具体的形式如下

$$\begin{aligned}
 F_2(T) &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j F_2(T)_{ij} \\
 F_2(T)_{ij} &= -(1 - Q_{ij}) \sqrt{|F_2(T)_i F_2(T)_j|} \\
 F_k(T) &= (-1)^{k+1} \left\{ \sum_{i=1}^N [y_i |F_i(T)|^{1/k}]^k \right\} \quad (k=3, 4, 5) \\
 b &= \sum_{i=1}^N y_i b_i
 \end{aligned} \tag{2-60}$$

其中, Q_{ij} 是二元相互作用参数。显然, $Q_{ii} = Q_{jj} = 1$, 而且, 大多数情况下, $Q_{ij} = Q_{ji}$, 故对于二元混合物, 只有一个二元相互作用参数 Q_{12} 。混合法则, 式(2-60), 使混合物状态方程的温度函数与纯物质相应的温度函数保持相同的符号。一般条件下, 纯物质的 MH-81 方程的温度函数的符号有下列的规律:

$$F_1(T) > 0; F_2(T) < 0; F_3(T) > 0; F_4(T) < 0; F_5(T) > 0$$

对 MH 方程曾经也有人建议采用临界参数混合法则和方程常数混合法则, 但现使用不多。

2.8.5 修正的 Rackett 方程

Spencer 和 Danner^[25] 也研究了方程(2-49)的混合法则, 用于由纯物质的参数计算液体混合物的摩尔体积

$$\begin{aligned}
 (T_c/p_c) &= \sum_{i=1}^N x_i T_{ci}/p_{ci} \\
 Z_{RA} &= \sum_{i=1}^N x_i Z_{RAi} \\
 T_c &= \left(\sum_{i=1}^N x_i V_{ci} T_{ci} \right) / \left(\sum_{i=1}^N x_i V_{ci} \right)
 \end{aligned} \tag{2-61}$$

2.8.6 对应态原理

三参数对应态原理, 常用临界参数混合法则, 并有多种经验形式, 式(2-61)及其变形就是其中之一, 另外, 偏心因子一般采用线性混合法则。

将形状因子对应态原理推广到混合物, 也需要保形参数的混合法则, 如常用的混合法则有

$$\begin{aligned}
 h &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j \left(\frac{h_{i,0}^{1/3} + h_{j,0}^{1/3}}{2} \right)^3 \\
 fh &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j \sqrt{f_{i,0} h_{i,0} f_{j,0} h_{j,0}} (1 - k_{ij})
 \end{aligned} \tag{2-62}$$

在我们所讨论的状态方程的混合法则中, 除了有常数混合 (如立方型方程)、温度函数混合 (如 MH 方程) 外, 还有临界参数混合法则, 如式(2-61), 当然还有其他的临界参数混合法则。由于使用不多, 在此不一一介绍。

2.9 状态方程体积根的求解

用状态方程计算流体的热力学性质时, 求解状态方程的根是一个最基本的计算单元, 如何正确、快速地求出状态方程的体积根是热力学性质计算成败的关键步骤之一。

2.9.1 状态方程体积根在 p - V 图上的几何形态

一般, 以 p 为显函数的立方型状态方程, 如 SRK 方程 (2-14) 可以化为

$$V^3 - \frac{RT}{p}V^2 + \left(\frac{a}{p} - b^2 - \frac{bRT}{p} \right)V - \frac{ab}{p} = 0 \quad (2-63)$$

的关于 V 的三次方程, 在组成和 T , p 的数值给定时, 方程 (2-63) 最多可以有三个根。这些根随着 T , p 数值的不同而变化。但是, 有物理意义的根一般只有两种情况: (a) 三个实根, 和 (b) 一个实根两个复根。

在 T 和组成给定的条件下, p 与 V 的关系曲线 (即等温线) 可以表示在 p - V 图上。以方程 (2-63) 为例说明, 由于 SRK 方程 (2-14) 的分母在 $V=0$ 和 $V=\pm b$ 时为三个零点, p - V 图上的等温线分为了四段, 如图 2-4 所示。其中, 只有第 I 段才有物理意义。为此在图 2-5 中着重讨论第 I 段, 这是 Ar 在 120K (其 $T_c=150.8\text{K}$, $p_c=4.235\text{MPa}$) 时等温线, 此时方程 (2-14) 的常数 $a=154640.34\text{MPa} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$; $b=22.3\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

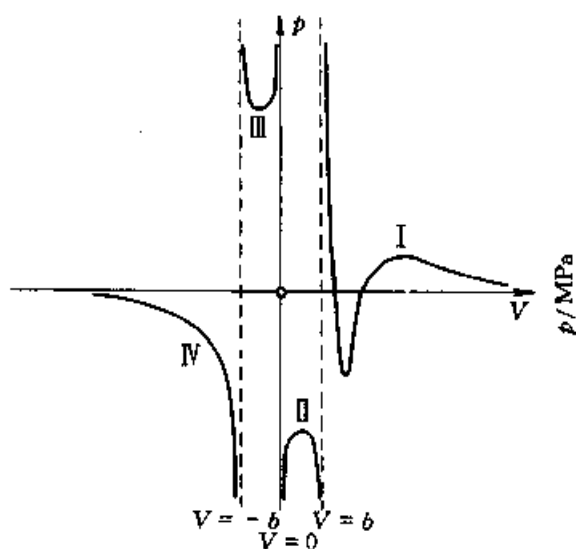


图 2-4 SRK 立方型状态方程在 p - V 图上的亚临界等温线

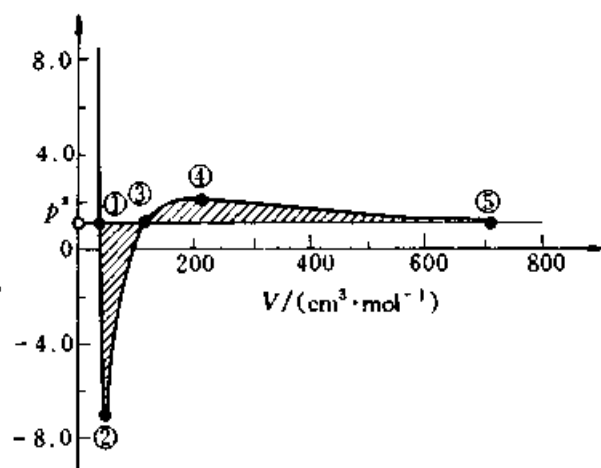


图 2-5 Ar 的 SRK 方程等温线和蒸汽压, $T=120\text{K}$

对于体积很小的区域, 等温线是很陡的。当 $V \rightarrow b = 22.30\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, $p \rightarrow \infty$; 随着 V 从 $22.30\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 开始增加时, p 快速下降, 直到最低点②, 此时 $p_2 = -7.112\text{MPa}$, $V_2 = 45.73\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。随着 V 的进一步增加, p 又开

始上升,直到极大值点④,此处 $p_4 = 2.15\text{MPa}$, $V_4 = 215.5\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。之后, p 随着 V 的增加而单调下降,当 $V \rightarrow \infty$ 时, $p \rightarrow 0$ 。

由图 2-5 可知,120K 的 Ar 在 $0 < p < 2.15\text{MPa}$ 的压力范围内有三个正的实数根。其中最小的根代表液相体积,最大的代表蒸汽体积,中间的根没有物理意义,因为处于该根邻域的等温线具有正的斜率,不符合热力学的稳定性条件。

在上述的压力范围内,每个压力都对应着一对液相和汽相根,但其中只有一对根是代表汽液两相共存的平衡,该压力就是饱和蒸汽压, p^s 。它符合 Maxwell 等面积规则 (第 4 章将会证明)

$$S_{\text{①-②-③-①}} = S_{\text{③-④-⑤-③}} \quad (2-64)$$

式 (2-64) 等价于

$$\int_{V^{\text{sl}}}^{V^{\text{sv}}} p(T, V) dV = p^s (V^{\text{sv}} - V^{\text{sl}}) \quad (2-65)$$

不仅如此,式 (2-64) 或式 (2-65) 也等价于纯流体的汽液平衡条件, $G(T, V^{\text{sl}}) = G(T, V^{\text{sv}})$ 。它们与状态方程的结合可以用于求解纯物质的蒸汽压 p^s 和其他饱和性质 (如 V^{sl} 、 V^{sv} 等)。

在式 (2-65) 中, $p(T, V)$ 是状态方程,即图 2-5 中的等温线, V^{sl} 和 V^{sv} 是状态方程的饱和汽、液相体积根,即①点和⑤点的摩尔体积。

在汽液共存点①,⑤点之外,状态方程的等温线还能预测亚稳定的信息,在图 2-5 中,①点左侧和⑤点右侧曲线分别表示过冷液体和过热气体,它们是稳定存在的,但是①—②段和⑤—④段所表示的是亚稳态的流体 (即是过热液体和过冷蒸汽)。

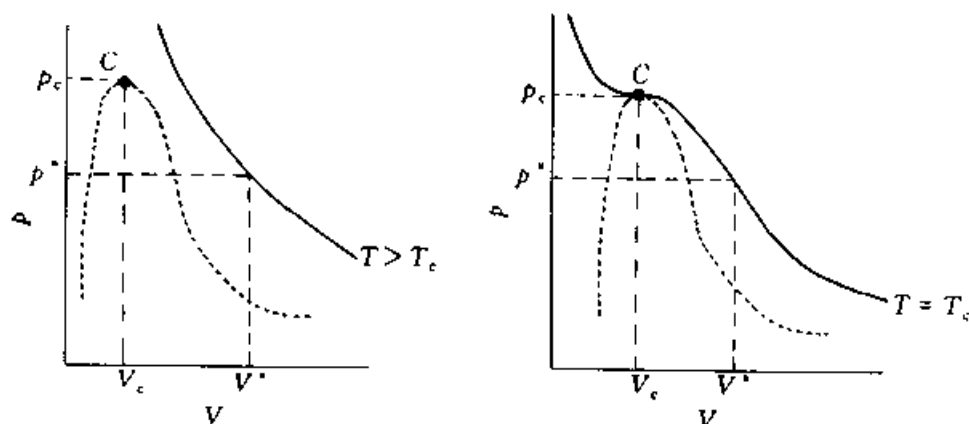


图 2-6 p - V 图上的超临界等温线和临界等温线

p - V 图上的状态方程的临界等温线和超临界等温线如图 2-6 所示。其虚

的曲线为汽液两相共存区的边界线, 由于 $T \geq T_c$ 的等温是随着摩尔体积的增加而单调下降, 故对任何一给定的压力 p^* , 只有一个体积根 V^* 。

高次型状态方程的体积根可能多于三个。超临界等温线的情況与立方型方程相类似, 对于一定的 T, p , 只有一个体积根, 但亚临界等温线则有所不同。如 MH 方程最多出现五个体积根。如图 2-7 所示的是 MH 方程的一条亚临界等温线, 液相体积仍是最小根, 气相体积仍是最大根。中间三个根 ($V^{x_1}, V^{x_2}, V^{x_3}$) 无物理意义。

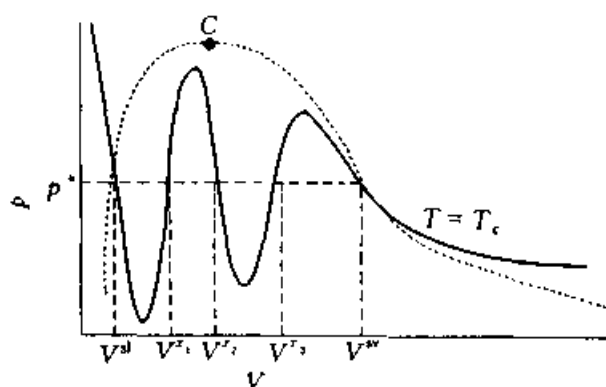


图 2-7 高次型方程的亚临界等温线

2.9.2 状态方程体积根的求解

1. 解析求根

三次方可以求出解析根。所有的立方型状态方程都能化成 V 的三次代数方程

$$V^3 + kV^2 + mV + n = 0 \quad (2-66)$$

RK、SRK 和 PR 方程转化为式 (2-66) 的系数 k, m, n 列于表 2-3。

表 2-3 不同立方型状态方程转化为式(2-66)的系数 k, m, n

状态方程	k	m	n
RK	$-RT/p$	$a/\sqrt{T}p - bRT/p - b^2$	$-ab/\sqrt{T}p$
SRK	$-RT/p$	$a/p - bRT/p - b^2$	$-ab/p$
PR	$b - RT/p$	$a/p - 2bRT/p - 3b^2$	$b(bRT/p + b^2 - a/p)$

方程 (2-66) 有如下解析根 V_1, V_2, V_3

$$\text{令 } L_1 = \frac{m}{3} - \left(\frac{k}{3}\right)^3 \quad L_2 = \left(\frac{k}{3}\right) \left(L_1 + \frac{m}{6}\right) - \frac{n}{2} \quad h = (L_1)^3 + (L_2)^2$$

$$\text{当 } h > 0 \text{ 时, } V_1 = \frac{k}{3} + (\sqrt{h} - b)^{1/3} + (-\sqrt{h} - b)^{1/3}$$

$$V_2 = \frac{k}{3} \left[1 + \left(1 - \frac{3m}{k^2} \right)^{0.5} \right]$$

$$V_3 = \frac{k}{3} \left[1 - \left(1 - \frac{3m}{k^2} \right)^{0.5} \right]$$

当 $h < 0$ 时, $V_j = \frac{k}{3} + 2(\sqrt{-L_1})\cos\left[\frac{\phi}{3} + 120(j-1)\right]$ ($j=1, 2, 3$)

其中, $\phi = \cos^{-1}[L_2/(L_1)^{1/3}]$

当 $h=0$ 时, $V_1 = \frac{k}{3} + 2\sqrt{-L_1}$ $V_2 = V_3 = \frac{k}{3} - \sqrt{-L_1}$

2. 数值求根

立方型状态方程除了能用解析法求根外, 还可以用数值法求根。对五次或以上的方程一般不能求出其解析根, 主要用数值法求根。这里仅介绍一种最常用的 Newton-Raphson 迭代求解法。

若要求在一定的 T , p 和组成条件下状态方程 $p=p(T, V)$ 的根, 也就是求下列关于 V 的一元方程的根

$$f(V) = p(T, V) - p = 0 \quad (2-67)$$

将函数 $f(V)$ 围绕根的初值 V_0 进行 Taylor 展开

$$f(V) = f(V_0) + (V - V_0)f'(V_0) + \frac{1}{2}(V - V_0)^2 f''(V_0) + \cdots = 0 \quad (2-68)$$

当所取的初值 V_0 充分接近根时, 即使忽略三阶或以上的导数项, $f(V)$ 也可以较快收敛。取式(2-68)的右边两项, 整理后可以得到

$$V = V_0 - \frac{f(V_0)}{f'(V_0)}$$

并写成为迭代形式的根估计式

$$V_{(n+1)} = V_{(n)} - \frac{f(V_{(n)})}{f'(V_{(n)})} \quad (2-69)$$

重复进行上式的迭代 $(n+1)$ 次, 直到 $V_{(n+1)} - V_{(n)}$ 小于给定的误差, $V_{(n+1)}$ 即为根的近似值。

方程(2-69)中需要用到 $f(V)$ 的导数式, 对于一般状态方程是没有问题的。

为了便于使用, 在本教材配套的《热力学多媒体软件》中, 包括了 PR 方程的求根和其他热力学性质计算等项目。

例题 2-8 分别用 PR 状态方程重复例题 2-2 的计算 (用软件计算)。

解: 为了计算 PR 方程的常数, 需要的输入

$$T_c = 408.1\text{K}, p_c = 3.648\text{MPa}, \omega = 0.176$$

运行计算软件, 选择 PR 方程计算均相热力学性质, 输入临界温度、临界压力、偏心因子和有关独立变量, 即可得到结果 (另外, 还能得到一些其他的结果, 如焓、熵等, 到下一章将会用到), 见例表 2-1。

例表 2-1 SRK 和 PR 方程的计算结果总结

独立变量	T/K	420	380	380
	p/MPa	2.00	2.25	2.25
相态		气相	饱和蒸汽	饱和液体
$a/(\text{MPa} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2})$		1416315	1508303	1508303
$b/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$		72.35675	72.35675	72.35675
$V_{\text{cal}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$		1376.01	863.79	147.11
$V_{\text{exp}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$		1411.2	866.1	140.8
$V_{\text{dev}}/\%$		-2.49	0.26	4.48

例题 2-9 混合工质的性质是人们有兴趣的研究课题。试用 PR 状态方程计算由 R12 (CCl_2F_2) 和 R22 (CHClF_2) 组成的等摩尔混合工质气体在 400K 和 1.0MPa, 2.0MPa, 3.0MPa, 4.0MPa 和 5.0MPa 时的摩尔体积。可以认为该二元混合物的相互作用参数 $k_{12}=0$ (用软件计算)。

解: 所需要的输入数据如例表 2-2 所示。

例表 2-2 临界参数和偏心因子

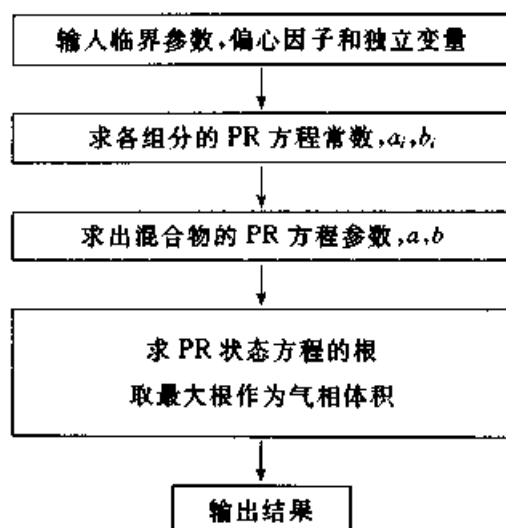
组分 (i)	T_c/K	P_c/MPa	ω
R22 (1)	369.2	4.975	0.215
R12 (2)	385	4.224	0.176

运行软件, 并输入独立变量是 $T=400\text{K}$, $p=1.0$ (2.0, 3.0, 4.0, 5.0MPa), $y_1=y_2=0.5$, 相互作用参数 $k_{12}=0$, 和相态 (气相)。

计算过程是先计算两个纯组的 PR 常数 [式 (2-15), 式 (2-20)~式 (2-22)], 再由混合法则 [式 (2-55) 和式 (2-58)] 获得混合物常数的 PR 常数 a, b 后, 用解析法求 PR 方程的体积根 (见例图 2-4), 还可以用软件的演示功能进行过程演示。见例图 2-1。得到的结果列于例表 2-3 中。

例表 2-3 PR 方程计算混合物摩尔体积

T/K	400				
组成	$y_1=0.5; y_2=0.5$				
相互作用参数	$k_{12}=k_{21}=0; k_{11}=k_{22}=0$				
PR 方程常数	组分 (1): $a_1=817402.6\text{MPa} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}; b_1=47.999410\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 组分 (2): $a_2=1081864\text{MPa} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}; b_2=58.95275\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 混合物: $a=945007.5\text{MPa} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}; b=53.47608\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$				
p/MPa	1	2	3	4	5
$V_{\text{cal}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	3088.37	1417.65	853.51	563.51	397.65



例图 2-4 PR 方程计算混合物摩尔体积的计算框图

通过本章的学习, 我们不但了解了常用的状态方程, 并且具备了求解状态方程根的必要知识, 这对后续的热力学性质计算无疑是十分有用的。 p - V - T 性质的计算, 仅是状态方程的应用之一, 更广泛和更有意义的应用是状态方程推算其他热力学性质。这就是以下几章主要任务。

习 题

一、是否题

1. 纯物质由蒸汽变成液体, 必须经过冷凝的相变化过程。
2. 当压力大于临界压力时, 纯物质就以液态存在。
3. 由于分子间相互作用力的存在, 实际气体的摩尔体积一定小于同温同压下的理想气体的摩尔体积, 所以, 理想气体的压缩因子 $Z=1$, 实际气体的压缩因子 $Z<1$ 。
4. 纯物质的三相点随着所处的压力或温度的不同而改变。
5. 在同一温度下, 纯物质的饱和液体与饱和蒸汽的吉氏函数相等。
6. 纯物质的平衡汽化过程, 摩尔体积、焓、热力学能、吉氏函数的变化值均大于零。
7. 气体混合物的 virial 系数, 如 B, C, \dots , 是温度和组成的函数。

二、选择题

1. 指定温度下的纯物质, 当压力低于该温度下的饱和蒸汽压时, 则气体的状态为
A. 饱和蒸汽 B. 超临界流体 C. 过热蒸汽
2. T 温度下的过热纯蒸汽的压力 p
A. $> p^s(T)$ B. $< p^s(T)$ C. $= p^s(T)$
3. 能表达流体在临界点的 p - V 等温线的正确趋势的 virial 方程, 必须至少用到
A. 第三 virial 系数 B. 第二 virial 系数 C. 无穷项 D. 只需要理想气体方程
4. 当 $p \rightarrow 0$ 时, 纯气体的 $[RT/p - V(T, p)]$ 的值为

A. 0 B. 很高的 T 时为 0 C. 与第三 virial 系数有关 D. 在 Boyle 温度时为 0

三、填空题

1. 表达纯物质的汽液平衡的准则有 _____ (吉氏函数)、 _____ (Claperyon 方程)、 _____ (Maxwell 等面积规则)。它们 _____ (能/不能) 推广到其他类型的相平衡。

2. Lydersen、Pitzer、Lee-Kesler 和 Teja 的三参数对应态原理的三个参数分别为 _____、 _____ 和 _____。

3. 对于纯物质, 一定温度下的泡点压力与露点压力是 _____ 的 (相同/不同); 一定温度下的泡点与露点, 在 p - T 图上是 _____ 的 (重叠/分开), 而在 p - V 图上是 _____ 的 (重叠/分开), 泡点的轨迹称为 _____, 露点的轨迹称为 _____, 饱和汽、液相线与三相线所包围的区域称为 _____。纯物质汽液平衡时, 压力称为 _____, 温度称为 _____。

4. 对于三元混合物, 展开 PR 方程常数 a 的表达式, $a = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 y_i y_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$
= _____, 其中, 下标相同的相互作用参数有 _____, 其值应为 _____; 下标不同的相互作用参数有 _____, 通常它们的值是如何得到 _____。

5. 正丁烷的偏心因子 $\omega = 0.193$, 临界压力 $p_c = 3.797 \text{ MPa}$ 则在 $T_r = 0.7$ 时的蒸汽压为 _____ MPa。

四、计算题

1. 在常压和 0°C 下, 冰的熔化热是 334.4 J g^{-1} , 水和冰的质量体积分别是 1.000 和 $1.091 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, 且 0°C 时水的饱和蒸汽压和汽化潜热分别为 610.62 Pa 和 2508 J g^{-1} , 请由此估计水的三相点数据。

2. 试由饱和蒸汽压方程 (见附录 A-2), 在合适的假设下估算水在 25°C 时的汽化焓。

3. 一个 0.5 m^3 的压力容器, 其极限压力为 2.75 MPa , 出于安全的考虑, 要求操作压力不得超过极限压力的一半。试问容器在 130°C 条件下最多能装入多少丙烷? (答案: 约 10 kg)

4. 用 Antoine 方程计算正丁烷在 50°C 时的蒸汽压; 用 PR 方程计算正丁烷在 50°C 时饱和汽、液相摩尔体积 (用软件计算); 再用修正的 Rackett 方程计算正丁烷在 50°C 时饱和和液相摩尔体积 (液相摩尔体积的实验值是 $106.94 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)。

5. 试计算一个 125 cm^3 的刚性容器, 在 50°C 和 18.745 MPa 的条件下能贮存甲烷多少克 (实验值是 17 g)? 分别比较理想气体方程、三参数对应态原理和 PR 方程的结果 (PR 方程可以用软件计算)。

6. 试用 PR 方程计算合成气 ($\text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 3 \text{ mol}$) 在 40.5 MPa 和 573.15 K 摩尔体积 (实验值为 $135.8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 用软件计算)。

五、图示题

1. 试定性画出纯物质的 p - V 相图, 并在图上指出 (a) 超临界流体, (b) 气相, (c)

蒸汽, (d) 固相, (e) 汽液共存, (f) 固液共存, (g) 汽固共存等区域; 和 (h) 汽-液-固三相共存线, (i) $T > T_c$ 、 $T < T_c$ 、 $T = T_c$ 的等温线。

2. 试定性讨论纯液体在等压平衡汽化过程中, $M(= V, S, G, C_p)$ 随 T 的变化 (可定性作出 $M-T$ 图上的等压线来说明)。

六、证明题

1. 由式 2-29 知, 流体的 Boyle 曲线是关于 $\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = 0$ 的点的轨迹。证明 vdW 流体的 Boyle 曲线是 $(a - bRT)V^2 - 2abV + ab^2 = 0$

参 考 文 献

- [1] Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E., Properties of Gases and liquid, McGraw-Hill, New York, 1987
- [2] Daubert T. E., Danner R. P., Data compilation Tables of Properties of Pure Compounds, AIChE, New York, 1985, 1986
- [3] Wenzel H. and Schmidt G., Fluid Phase Equilibria, 5, 317(1980)
- [4] 侯虞钧, 陈新志, 周浩, 高等学校化学工程学报, 10(3), 217(1996)
- [5] Redlich O. and Kwong J. N. S., Chem. Rev., 44, 233(1949)
- [6] Sovae G., Chem. Eng. Sci., 27, 1197(1972)
- [7] Peng D. Y. and Robinson D. B., Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, 59(1976)
- [8] Harmens A. and Knapp H., Ind. Eng. Chem. Fundam., 19, 291(1980)
- [9] Patel N. C. and Teja A. S., Chem. Eng. Sci., 37(3), 463(1982)
- [10] Dymond J. H., Smith E. B., The Virial Coefficients of Gases, a Critical Compilation, Clarendon Press, Oxford, 1969
- [11] Tsonopoulos C., AIChE J., 20, 265(1974)
- [12] Benedict M., Webb G. B. and Rubin L. C., J. Chem. Phys., 8, 334(1940); 10, 747(1942)
- [13] Martin J. J. and Hou Y. C., AIChE J., 1, 142(1955)
- [14] 侯虞钧, 唐宏青, 张彬, 化工学报, 1, 1(1981)
- [15] Lydersen A. L., Greenkorn R. A., Hougen O. A., Eng. Expr. Station, Report No. 4, Univ. of Wisconsin, Madison, Wisconsin, 1955
- [16] Pitzer K. S., et al., J. Am. Chem. Soc., 79, 2369(1957); 77, 3433(1955)
- [17] Curl R. F., Pitzer K. S., IEC., 50, 265(1958)
- [18] Lee B. I. and Kesler M. G., AIChE J., 21, 510(1975)
- [19] Teja A. S., AIChE J., 26, 337(1980)
- [20] Leach J. W., Chapplear P. S. and Leland T. W. Jr., AIChE J., 14, 568(1969)
- [21] Yen L. C., Woods S. S., AIChE J., 12, 95(1966)
- [22] Rackett H. G., J. Chem. Eng. Data, 15, 514(1970); 16, 308(1970)
- [23] Spancer C. F., Danner R. P., J. Chem. Eng. Data, 17, 236(1972)
- [24] Campbell S. W., Thodos G., J. Chem. Eng. Data, 30, 102(1985)
- [25] Spancer C. F., Danner R. P., J. Chem. Eng. Data, 18, 230(1973)

第3章 均相封闭系统热力学原理及其应用

3.1 引言

我们已经在前言中指出,学习化工热力学的目的在于应用,许多应用是通过物性计算来完成的。具体地说,就是从容易测量的性质推算难测量的性质,从有限的基础物性获得更多有用的信息,从纯物质的性质获得混合物的性质……,所有这些,都是建筑在经典热力学原理的基础上,当然,也离不开反映系统特征的模型,第2章介绍的状态方程就是重要的模型之一。

热力学性质是系统在平衡状态下所表现出来的,系统的平衡状态可以是均相形式,也可以多相共存。本章的讨论仅限于均相系统,主要的任务就是将一些有用的热力学性质表达成为 p - V - T 的普遍化函数,结合状态方程,就可以得到从 p - V - T 推算其他热力学性质的具体关系式。应特别注意,由于所依据的原理是均相封闭系统的热力学,故本章适用的对象是均相纯物质或均相定组成混合物。主要包括:

(1) 从均相封闭系统的热力学基本关系出发,获得热力学函数(如 U , S , H , A , G , C_p 和 C_v 等^①)与 p , V , T 之间的普遍化依赖关系;

(2) 定义有用的新热力学函数——逸度和逸度系数,并解决其计算问题;

(3) 由于均相热力学性质的计算问题较为简单,故均相热力学性质的计算也在本章中一道介绍,就是将普遍化热力学关系与具体的状态方程结合,得到适用于特定系统物性计算的具体公式,从而达到由 p - V - T 关系推算其他热力学性质的目的;

(4) 在第2章中,我们讨论了 p - V - T 的对应态原理,本章还要讨论对应态原理计算其他热力学性质;

(5) 除解析法外,用图、表来表示热力学性质也很有意义,本章还要介绍热力学图、表的制作原理和应用。

通过本章的学习,我们能实现:由一个状态方程和理想气体热容 C_p^g 的信息推算任意状态下的热力学性质(有些性质是基于参考态的相对值)。

① 用大写字母代表了摩尔性质。

3.2 热力学定律与热力学基本关系式

热力学第一定律是关于能量守恒规律，即系统的能量变化=系统与环境之间的能量交换。

系统的能量有各种形式，在化工中常涉及热力学能、动能和势能等，而一般不考虑如核能，电磁能，表面能等。在封闭系统中，不必考虑动能和势能，故只有热力学能 U 。

系统与环境的能量交换有热和功两种形式。故封闭系统的热力学第一定律可以表示为

$$\Delta U = Q - W \quad (3-1)$$

其中， Q 是热量，是由于系统与环境之间存在的温差而导致的能量传递，规定系统得到热量为正，而系统传出热量为负。

W 是功，化工热力学中一般只涉及体积功，它是由于系统的边界运动而导致的系统与环境之间的能量传递，规定系统对环境做功为正，而环境对系统做功为负。

我们知道， U 为系统的性质，状态函数。但 Q 和 W 不是系统的性质，而是系统与环境间传递着的能量形式，它们均与过程进行的路径有关，然而，它们两者之差值 ($Q - W$) 仅决定于过程的初态和终态，与路径无关。正因为热力学能是状态函数，其变化值有重要的意义。在数学上可表示为

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (3-2)$$

这里， dU 是系统热力学能极小的变化， δQ 是系统从环境吸收的极小量的热量， δW 是系统对环境所作的极小量的功。

值得注意的是 δQ 和 δW 不是全微分，因 Q 和 W 不是状态函数，但 $\delta Q - \delta W$ 却是与过程进行的路径无关的量，仅决定于初、终态。

系统完成一个从初态至终态的变化过程，可以有许多途径，可逆途径就是其中之一，也是一条有意义的途径。任意一个过程的 dU 与可逆过程的 dU_{rev} 是相等的，即

$$dU = dU_{\text{rev}} \quad (3-3)$$

由式 (3-2) 和式 (3-3) 得

$$dU = (\delta Q)_{\text{rev}} - (\delta W)_{\text{rev}} \quad (3-4)$$

若可逆热 $(\delta Q)_{\text{rev}}$ 和可逆体积功 $(\delta W)_{\text{rev}}$ 能用系统的性质（即状态函数）来表示，那么，式 (3-4) 中将成为联系系统的不同的性质的普遍化关系式，对实现不同性质之间的相互推算非常有意义。

由热力学第二定律知，可逆热与系统熵和温度有下列关系

$$(\delta Q)_{\text{rev}} = T dS \quad (3-5)$$

可逆体积功也可以与系统的性质联系起来。

若 δW 表示一活塞对气缸内气体所作的微小的压缩功 (如图 3-1 所示)。活塞在压力所致的力 F 的作用下产生了微小的位移 dl 。则 $\delta W = Fdl$, 若活塞的截面积为 A , 气缸内气体的体积为 V , 因为 $dl = dV/A$, $F = p_{\text{外}} A$, 则

$$\delta W = Fdl = -(p_{\text{外}} A)(dV/A) = -p_{\text{外}} dV$$

若不计活塞重量和摩擦力, 活塞的移动是可逆的, 外压力与系统压力的关系为 $p_{\text{外}} = -(p + dp)$, 这时所作的功就是可逆功 $(\delta W)_{\text{rev}}$, $(\delta W)_{\text{rev}}$ 可以用系统性质来表示

$$(\delta W)_{\text{rev}} = (p + dp)dV = pdV \quad (3-6)$$

将式 (3-6)、式 (3-5) 代入式 (3-4) 得

$$dU = TdS - pdV \quad (3-7)$$

式 (3-7) 是仅含有状态函数的新方程, 它是联系系统性质的热力学基本关系式之一。

虽然在式 (3-7) 的推导中引用了可逆途径, 但是它的应用并不限于可逆过程, 原因是式 (3-7) 中只含有状态函数, 其变化只决定于初、终态, 与途径无关, 但要求系统与环境只交换体积功, 另外, 对由于化学反应引起组成变化和相变化引起的质量传递的场合, 也不能直接使用 (见第 4 章的均相敞开系统), 所以, 热力学基本关系式适用于只有体积功存在的均相封闭系统。热力学基本关系式能用于解决两个不同相态间性质变化, 但它们必须符合封闭系统的条件, 即两个相的组成相同, 例如, 纯物质的汽化过程等。

随着热力学的发展, 定义了如下的三个函数, 能更方便地进行理论描述和实际应用。

$$\text{焓 } H = U + pV \quad (3-8)$$

$$\text{亥氏函数 } A = U - TS \quad (3-9)$$

$$\text{吉氏函数 } G = H - TS \quad (3-10)$$

例如, 结合式 (3-7) 和式 (3-8), 在等压条件下得 $\delta Q_p = dH$, 即表示在等压条件下系统与环境交换的热等于系统焓变化, 这一基本概念是定义焓的用意所在, 这样, 工程中常见的等压过程的热效应就能用状态函数 H 来分析和计算。另外, 热力学能在描述封闭系统的能量守恒时很有用, 在第 6 章中我们将会发现, 焓在描述流动系统的能量守恒时也特别方便。

吉氏函数 G 的定义对处理相平衡和化学平衡问题是最方便的。从工程应用的角度来看, 亥氏函数似乎不如吉氏函数那样有用, 但在表达热力学函数之间的相互关系中很重要。

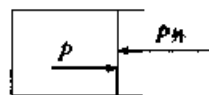


图 3-1 活塞对气体所作压缩功

热力学常对系统性质的变化感兴趣,故状态函数的微分关系很有用。对式(3-8)、式(3-9)和式(3-10)分别求全微分,结合式(3-7)便能得到其他三个热力学基本关系式

$$dH = TdS + Vdp \quad (3-11)$$

$$dA = -SdT - pdV \quad (3-12)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (3-13)$$

若要计算两个状态之间的 U , H , A 或 G 的变化值,原则上可以由热力学基本关系式(3-7)、式(3-11)、式(3-12)和式(3-13)的积分获得。从数学的角度分析,右边的积分需要 p , V , T , S 之间的函数关系;从应用角度看,相律规定了系统只有两个自由度,一般取 p 、 V 、 T 中的两个作为独立变量,所以,找到 U , S , H , A 和 G 等函数与 p - V - T 之间的关系对实际应用很重要。

以式(3-13)的吉氏函数 G 为例,若要以 T , p 为独立变量,只有将 S 和 V 表达成为 T , p 的函数,即

$$S = S(T, p) \quad (3-14)$$

$$V = V(T, p) \quad (3-15)$$

才能将 G 表达成 T , p 的函数

$$G = G(T, p) \quad (3-16)$$

如何得到式(3-14)、式(3-15)和式(3-16)的关系式呢?这正是下面所要讨论的。可以推测,在 T , p 一定的条件下,对于均相封闭系统, V 以及其他的函数 U , S , H , A 和 G 都能确定下来了。原则上,作为独立变量也不一定只取 T , p , 而可以取八个变量 (p , V , T , U , H , S , A , G) 中的任何两个。但以 (T, P) 和 (T, V) 为独立变量最有实际意义,因为在第2章中介绍的状态方程中,既有将 p 作为显函数,

$$p = p(T, V) \quad (2-3)$$

也有以 V 为显函数的。

$$V = V(T, p) \quad (2-4)$$

式(2-3)和式(2-4)是物质世界中特别有趣的 p - V - T 关系。除了其实验数据已经有了大量的积累,并达到了相当高的准确性外,其解析关系式的状态方程也日益成熟,状态方程作为反映系统特性的模型是理所当然的。相对来说, U , H , S , A , G 等性质的测定就较为困难。故将它们与 p - V - T 数据或状态方程联系起来,对于实现由容易获得的性质推算难测量的性质很有价值。

欲导出 U , S , H , A 和 G 等函数与 p - V - T 的关系,需要借助一定的数学方法——Maxwell 关系式。但应当指出,《物理化学》中讨论 Maxwell 关系很

多, 但物性推算中所用到的 Maxwell 关系仅是其中的几个。

3.3 Maxwell 关系式

现以推导 S 与 p - V - T 之间的依赖关系为例, 进而总结出如何用 Maxwell 关系得到状态函数之间的相互关系。

按式 (3-16) 能得到 G 的全微分

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (3-17)$$

式 (3-17) 与式 (3-13) 进行同类项比较, 得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (3-18)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (3-19)$$

式 (3-18) 和式 (3-19) 的左边还包含了一定的关系。在等温条件下, 式 (3-18) 两边对 p 求偏导

$$\frac{\partial}{\partial p} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \right]_T = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (3-20)$$

再在等压条件下, 式 (3-19) 两边对 T 求偏导数

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \right]_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3-21)$$

两阶偏导数与求导的次序无关, 式 (3-20) 与 (3-21) 的左边是相等的, 所以

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3-22)$$

式 (3-22) 就是一个重要的 Maxwell 关系式, 将 S 与 p - V - T 关系联系起来了。

以上的推导过程包含了一个数学上的重要定律——Green 定律, 应用 Green 定律能更方便、更直接地从热力学基本方程式 (2-7)、式 (2-11)~式 (2-13) 获得其他的 Maxwell 关系式。Green 定律可以表示为, 对于下列全微分

$$dZ = M dX + N dY \quad (3-23)$$

存在着

$$\left(\frac{\partial N}{\partial X} \right)_Y = \left(\frac{\partial M}{\partial Y} \right)_X \quad (3-24)$$

将 Green 定律应用于式 (3-7)、式 (3-11) 和式 (3-12), 便可以得到另外三个 Maxwell 关系式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (3-25)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (3-26)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (3-27)$$

实际上,并不是所有的 Maxwell 关系式都是那么有用,如式(3-25)和式(3-26)并没有多大用处,因为包含了等熵的条件,不仅实现困难,而且计算也不方便,但式(3-22)和式(3-27)是非常有用的。

其他有用的关系式,如等温条件下压力对焓的影响式

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (3-28)$$

是将式(3-11)两边同时除以 dp ,再取等温条件,并结合式(3-22)而得到。

表示了等温条件体积对热力学能的影响式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (3-29)$$

是将式(3-7)的两边同时除以 dV ,再取等温条件,并结合式(3-27)得到。

热容与 p - V - T 之间的关系式也很有价值,如等压热容随着压力的变化式

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \quad (3-30)$$

是根据 $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right]_p$,并代入式(3-28)式得到的。

用类似的方法,并结合式(3-29)也能得到等容热容随着摩尔体积的变化式

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad (3-31)$$

等压热容与等容热容之差有时也有意义,如存在下列关系式(请自行证明)

$$C_p - C_v = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (3-32)$$

以下几点值得注意:

(1) 等式右边出现 p 、 V 、 T 三个强度性质,其实它们之间是不独立的,因为已知其中的两个,第三个就确定下来了,独立变量只有两个。

(2) 理论上说,取 T 、 p 或 T 、 V 为独立变量是等价的,但是,实际应用上有所差异。若所用的模型是以 p 为显函数的状态方程,如式(2-3),则取 T 、 V 为独立变量较方便;若是以 V 为显函数的状态方程,如式(2-4),则应以 T 、 p 为独立变量。

(3) 应用中常计算热力学性质的差值,故需要从微分关系式得到相应的积分式。从微分关系得到相应的积式有不同的做法。为了简单,先得到部分

函数的积分式,再由定义得到其他函数的积分式。如在以 T, p 为独立变量时,首先得到 G 的表达式,再从式 (3-18) 得到 S 的表达式,其余的三个函数 (U, H, A) 也就能从定义获得;若以 T, V 为独立变量,首先得到 A 的积分式,再从式 (3-33) 得到 S 的表达式。因为由式 (3-12) 得

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \quad (3-33)$$

其余的三个函数 (U, H, G) 的积分式则从定义,式 (3-8)~式 (3-10) 得到。热容与 p - V - T 的关系式也就很容易得到了。

(4) 将理想气体的状态方程与有关的热力学关系结合,便可以了解理想气体状态的性质,如

$$\text{从式 (3-22) 和式 (3-27) 分别得 } \left(\frac{\partial S^{\text{ig}}}{\partial p} \right)_T = - \frac{R}{p} \text{ 和 } \left(\frac{\partial S^{\text{ig}}}{\partial V} \right)_T = \frac{R}{V}$$

$$\text{从式 (3-28) 得 } \left(\frac{\partial H^{\text{ig}}}{\partial p} \right)_T = 0, \text{ 也能得到 } \left(\frac{\partial H^{\text{ig}}}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial H^{\text{ig}}}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$\text{从式 (3-29) 得 } \left(\frac{\partial U^{\text{ig}}}{\partial p} \right)_T = 0, \text{ 同样也能得到 } \left(\frac{\partial U^{\text{ig}}}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$\text{从式 (3-30) 得 } \left(\frac{\partial C_p^{\text{ig}}}{\partial p} \right)_T = 0, \text{ 同样也能得到 } \left(\frac{\partial C_p^{\text{ig}}}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$\text{从式 (3-31) 得 } \left(\frac{\partial C_v^{\text{ig}}}{\partial V} \right)_T = 0, \text{ 同样也能得到 } \left(\frac{\partial C_v^{\text{ig}}}{\partial p} \right)_T = 0$$

$$\text{从式 (3-32) 得 } C_p^{\text{ig}} - C_v^{\text{ig}} = R$$

3.4 偏离函数及应用

我们不清楚 U, H, A, G 函数的绝对值是多少,实际中也不必关心它们的绝对值是多少,因为得到它们随状态的变化值就足够了。计算热力学函数变化时,常用到一个重要的概念——偏离函数。它是指研究态相对于某一参考态的热力学函数的差值,并规定参考态是与研究态同温,且压力为 p_0 的理想气体状态。对于摩尔性质 M ($=V, U, H, S, A, G, C_p, C_v$ 等),其偏离函数定义为

$$M - M_0^{\text{ig}} = M(T, p) - M^{\text{ig}}(T, p_0) \quad (3-34)$$

偏离函数的记号 $M - M_0^{\text{ig}}$,表示摩尔性质 M 在研究态与其在参考态的差,被减项 M 代表在研究态 (T, p) 下的性质,减项 M_0^{ig} 代表在参考态 (T, p_0 的理想气体) 下的性质,其中,上标“ig”指参考态是理想气体状态,下标“0”指参考态的压力是 p_0 。可见参考态与研究态的温度相同,且处于理想气体状态。

引入偏离函数的概念后,使物性计算更方便和统一。若要计算性质 M 随着状态 $(T_1, p_1) \rightarrow (T_2, p_2)$ 的变化,通过数学上的恒等式,将两个研究态之间的

性质变化与偏离函数和理想气体性质联系起来

$$M(T_2, p_2) - M(T_1, p_1) = [M(T_2, p_2) - M^{\text{id}}(T_2, p_0)] \quad (3-35) \\ - [M(T_1, p_1) - M^{\text{id}}(T_1, p_0)] + [M^{\text{id}}(T_2, p_0) - M^{\text{id}}(T_1, p_0)]$$

等压条件下理想气体性质随着温度的变化可以从理想气体等压热容 C_p^{id} 来计算；偏离函数将表示为 p - V - T 函数（以下讨论），所以，由式（3-35）知，均相封闭系统的热力学性质都可以由 p - V - T 关系 + C_p^{id} 信息获得，这是非常有实际意义的。

从定义知，偏离函数的数值与参考压力 p_0 有关，但从式（3-35）知，参考压力 p_0 并不影响我们所要计算的性质变化。所以，原则上，参考态压力 p_0 的选择是没有限制的，只要求计算两个状态的热力学函数的相对值时， p_0 必须统一，否则，得到的结果没有意义。但是，有些性质的偏离函数与 p_0 无关，如

当 $M=U, H, C_v, C_p$ 时，偏离函数与 p_0 无关。因为理想气体的 U, H, C_v, C_p 都仅仅是温度的函数，这时偏离函数只要写成 $M - M^{\text{id}}$ ，即减项中的代表 p_0 的下标“0”可以略去；而当 $M=V, S, A, G$ 时，偏离函数显然与 p_0 有关，这时就不能省略代表参考态压力的下标“0”。

尽管 p_0 的取值没有限制，但习惯上以两种方式居多，一种是取单位压力，即 $p_0=1$ （其单位与 p 相同）；另一种是取研究态的压力，即 $p_0=p$ 。当 $p_0=p$ 时，偏离函数与另一个热力学概念——残余性质的负值相等。因为残余性质的定义是 $M^{\text{id}}(T, p) - M(T, p)$ ，但在本教材中很少采用残余性质的概念。

以下几点必须引起注意：

（1）由等温条件下定义的偏离函数，式（3-34），在应用时可以解决 T, p 均变化条件下的性质变化，式（3-35）就是证明，性质随温度的变化部分，由等压条件下理想气体状态的性质随着温度变化来考虑，所以还需要给定 C_p^{id} 模型；

（2）偏离函数 $M - M_0^{\text{id}}$ 中的 M 和 M_0^{id} 可以是不同相态，如在计算液相的偏离函数时， M 是液相， M_0^{id} 是气相，这并不与均相封闭系统的条件相违背，可以理解为初、终态分别是两个不同相态的均相封闭系统，但 M 和 M_0^{id} 的组成必须相同，此时用于计算偏离函数的模型（如状态方程）也要适用于汽、液两相；

（3）在应用式（3-35）解决实际问题时， (T_2, p_2) 和 (T_1, p_1) 可以是不同相态。但为了使它们的性质差有确定的值，两个状态应有相同的组成，并参考相同的参考态；

（4）若取 T, V 为独立变量时，偏离函数可以表示为

$$M - M_0^{\text{ig}} = M(T, V) - M^{\text{ig}}(T, V_0) \quad (3-36)$$

其中, $V_0 = RT/p_0$, 与式 (3-34) 本质上是相同的。

以下例题有利于我们理解偏离函数的概念。

例题 3-1 在例表 3-1 中所列的是 700K 下不同压力的异丁烷的焓和熵的值。试估计 700K 和不同压力下的偏离焓和偏离熵 (取参考态的压力 p_0 等于研究态的压力 p)。

例表 3-1 异丁烷在 700K 和不同压力下的焓和熵

p/MPa	$H/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	p/MPa	$H/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
0.01	52933	434.2	1.0	51764	395.5
0.05	52875	420.8	1.6	50922	391.4
0.101325	52809	414.9	2.6	48889	386.9
0.3	52578	405.8	2.8	48275	386.3
0.5	52354	401.4	3.0	47470	385.6

解: 例表 3-1 中的第一行数据的压力较低, $p=0.01\text{MPa}$, 可近似认为是理想气体。考虑到理想气体的焓与压力无关, 故

$$H^{\text{ig}}(700\text{K}) = 52933(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

不同压力下的偏离焓可以根据定义计算, 即

$$H - H^{\text{ig}} = H(700\text{K}, p) - H^{\text{ig}}(700\text{K}) = H(700\text{K}, p) - 52933$$

又因为理想气体的熵, 不仅与温度有关, 也与压力有关, 所以

$$S^{\text{ig}}(700\text{K}, P_0=0.01\text{MPa}) = 434.2(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

根据题目要求, 取 $p_0 = p$, 则偏离熵可以表示为

$$\begin{aligned} S - S_0^{\text{ig}} &= S(700\text{K}, p) - S^{\text{ig}}(700\text{K}, p_0 = p) \\ &= [S(700\text{K}, p) - S^{\text{ig}}(700\text{K}, 0.01\text{MPa})] \\ &\quad + [S^{\text{ig}}(700\text{K}, 0.01\text{MPa}) - S^{\text{ig}}(700\text{K}, p)] \\ &= S(700\text{K}, p) - 434.2 - R \ln \frac{0.01}{p} \\ &= S(700\text{K}, p) - 434.2 + 8.314 \ln \frac{p}{0.01} \end{aligned}$$

这样, 不同压力下的偏离焓和偏离熵就能计算了, 有关结果列于例表 3-2。

例表 3-2 异丁烷在 700K 和不同压力下的偏离焓和偏离熵

p/MPa	$H/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$H - H^{\text{ig}}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$S - S_0^{\text{ig}} = p/$ $(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
0.01	52933	0	434.2	0
0.05	52875	-58	420.8	-0.0191
0.101325	52809	-124	414.9	-0.04687

续表

p/MPa	$H/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$H - H^{\text{id}}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$S - S_{p_0}^{\text{id}}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
0.3	52578	-355	405.8	-0.1224
0.5	52354	-579	401.4	-0.2754
1.0	51764	-1169	395.5	-0.4126
1.6	50922	-2011	391.4	-0.6050
2.6	48889	-4044	386.9	-1.068
2.8	48275	-4658	386.3	-1.052
3.0	47470	-5463	385.6	-1.179

由式 (3-35) 知, 偏离函数的概念在热力学性质的计算中非常有用, 以下将推导偏离函数与 p - V - T 之间的关系。

3.5 以 T, p 为独立变量的偏离函数

以 T, p 为独立变量时, 我们首先得到吉氏函数 G 偏离函数, 再得到 S , 最后得到其他的偏离函数, 如图 3-2 所示。

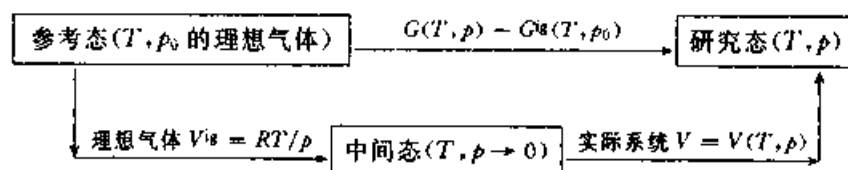


图 3-2 偏离吉氏函数的推导

由式 (3-13) 得

$$[dG = Vdp]_T$$

根据图 3-2 的状态变化路径, 从参考态 \rightarrow 中间态 \rightarrow 研究态积分上式, 得

$$\begin{aligned}
 \int_{G^{\text{id}}(T, p_0)}^{G(T, p)} dG &= \int_{p_0}^p V^{\text{id}} dp + \int_0^p V dp = \left[\int_{p_0}^p V^{\text{id}} dp + \int_0^p V^{\text{id}} dp \right] \\
 &+ \left[\int_0^p V dp - \int_0^p V^{\text{id}} dp \right] = \int_{p_0}^p V^{\text{id}} dp + \int_0^p (V - V^{\text{id}}) dp \\
 &= \int_{p_0}^p \frac{RT}{p} dp + \int_0^p \left(V - \frac{RT}{p} \right) dp = RT \ln \frac{p}{p_0} + \int_0^p \left(V - \frac{RT}{p} \right) dp
 \end{aligned}$$

即

$$G(T, p) - G^{\text{id}}(T, p_0) = RT \ln \frac{p}{p_0} + \int_0^p \left(V - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (3-37)$$

式 (3-37) 的左边就是偏离吉氏函数, 进行标准化处理 (先将参考态压力 p_0 的影响项移到等式左边, 再除以 RT 转化为无量纲形式)

$$\frac{G - G_0^{\text{ig}}}{RT} - \ln \frac{p}{p_0} = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(V - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (3-38)$$

这样, 式 (3-38) 的等式的两边均与参考态压力 p_0 无关。

将式 (3-37) 代入式 (3-18) 得偏离熵

$$S - S_0^{\text{ig}} = - \left[\frac{\partial(G - G_0^{\text{ig}})}{\partial T} \right]_p = - R \ln \frac{p}{p_0} + \int_0^p \left[\frac{R}{p} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

标准化处理 (即无因子化) 后得

$$\frac{S - S_0^{\text{ig}}}{R} + \ln \frac{p}{p_0} = \frac{1}{R} \int_0^p \left[\frac{R}{p} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (3-39)$$

由定义, 式 (3-8)~式(3-10), 得

$$\frac{U - U^{\text{ig}}}{RT} = \frac{G - G_0^{\text{ig}}}{RT} + \frac{S - S_0^{\text{ig}}}{R} - (Z - 1) \quad (3-40)$$

$$\frac{H - H^{\text{ig}}}{RT} = \frac{G - G_0^{\text{ig}}}{RT} + \frac{S - S_0^{\text{ig}}}{R} \quad (3-41)$$

$$\frac{A - A_0^{\text{ig}}}{RT} = \frac{G - G_0^{\text{ig}}}{RT} - (Z - 1) \quad (3-42)$$

结合式 (3-38) 和式 (3-39), 得到其他偏离函数

$$\frac{H - H^{\text{ig}}}{RT} = \frac{1}{RT} \int_0^p \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (3-43)$$

$$\frac{U - U^{\text{ig}}}{RT} = 1 - Z + \frac{1}{RT} \int_0^p \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \quad (3-44)$$

$$\frac{A - A_0^{\text{ig}}}{RT} - \ln \frac{p}{p_0} = 1 - Z + \frac{1}{RT} \int_0^p \left[V - \frac{RT}{p} \right] dp \quad (3-45)$$

由 C_p 的定义式 (2-71) [或直接由式 (3-30) 积分] 可得偏离等压热容

$$C_p - C_p^{\text{ig}} = \left[\frac{\partial(H - H^{\text{ig}})}{\partial T} \right]_p = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \int_0^p \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \right\} = - \int_0^p T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp$$

及其标准化形式

$$\frac{C_p - C_p^{\text{ig}}}{R} = - \frac{T}{R} \int_0^p \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp \quad (3-46)$$

同样可以得到 $C_v - C_v^{\text{ig}}$, 但因不如等压热容常用, 故忽略。在应用这些偏离函数计算物性时, 还应结合一定的状态方程 $V = V(T, p)$, 积分后才能得到具体的计算式。具体应用时, 只要积分得到部分偏离函数后, 其余由定义式导出。

以 T 、 p 为独立变量时, 适合于以 V 为显函数的状态方程来推导偏离函

数, 如下例。

例题 3-2 某气体符合 $p(V-b)=RT+ap^2/T$ 的状态方程, 且 $C_p^ig=c+d/T$, 其中 a, b, c, d 是常数。(a) 导出有关的偏离函数; (b) 得到 C_p 的表达式; (c) 得到 $H(T_2, p_2)-H(T_1, p_1), S(T_2, p_2)-S(T_1, p_1)$ 的表达式。

解: (a) 先得到 H 和 S 偏离函数。给定的状态方程可以化为以 V 为显函数的形式 $V=RT/p+ap/T+b$, 则

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} - \frac{ap}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = \frac{2ap}{T^3}$$

由偏离焓式 (3-43) 得

$$\begin{aligned} \frac{H-H^ig}{RT} &= \frac{1}{RT} \int_0^p \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp \\ &= \frac{1}{RT} \int_0^p \left[\frac{RT}{p} + \frac{ap}{T} + b - \frac{RT}{p} + \frac{ap}{T} \right] dp = \frac{1}{RT} \left(\frac{ap^2}{T} + bp \right) \end{aligned}$$

由式 (3-39) 得偏离熵

$$\frac{S-S_0^ig}{R} + \ln \frac{p}{p_0} = \frac{1}{R} \int_0^p \left[\frac{R}{p} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp = \frac{1}{R} \int_0^p \frac{ap}{T^2} dp = \frac{ap^2}{2RT^2}$$

由式 (3-46) 得偏离等压热容

$$\frac{C_p-C_p^ig}{R} = -\frac{1}{R} \int_0^p T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p dp = -\frac{1}{R} \int_0^p \frac{2ap}{T^2} dp = -\frac{ap^2}{RT^2}$$

其他的偏离函数为

$$\begin{aligned} \frac{U-U^ig}{RT} &= \frac{H-H^ig}{RT} - (Z-1) = 0 \\ \frac{G-G_0^ig}{RT} - \ln \frac{p}{p_0} &= \frac{1}{RT} \left(\frac{ap^2}{2T} + bp \right) \\ \frac{A-A_0^ig}{RT} - \ln \frac{p}{p_0} &= -\frac{ap^2}{2RT^2} \end{aligned}$$

(b) 等压热容

$$C_p = C_p^ig - \frac{ap^2}{T^2} = c + \frac{d}{T} - \frac{ap^2}{T^2}$$

(c) 焓变化和熵变化分别是

$$\begin{aligned} &H(T_2, p_2) - H(T_1, p_1) \\ &= [H(T_2, p_2) - H^ig(T_2)] - [H(T_1, p_1) - H^ig(T_1)] \\ &\quad + [H^ig(T_2) - H^ig(T_1)] \\ &= \left(\frac{ap_2^2}{T_2} + bp_2 \right) - \left(\frac{ap_1^2}{T_1} + bp_1 \right) + \int_{T_1}^{T_2} \left(c + \frac{d}{T} \right) dT \end{aligned}$$

$$= a \left(\frac{p_2^2}{T_2} - \frac{p_1^2}{T_1} \right) + b(p_2 - p_1) + c(T_2 - T_1) + d \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

和

$$\begin{aligned} & S(T_2, p_2) - S(T_1, p_1) \\ &= [S(T_2, p_2) - S^{\text{ig}}(T_2, p_2)] - [S(T_1, p_1) - S^{\text{ig}}(T_1, p_1)] \\ & \quad + [S^{\text{ig}}(T_2, p_2) - S^{\text{ig}}(T_1, p_1)] \\ &= \frac{ap_2^2}{2T_2^2} - \frac{ap_1^2}{2T_1^2} + \int_{T_1}^{T_2} \left[\left(c + \frac{d}{T} \right) / T \right] dT - R \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{p_2^2}{T_2} - \frac{p_1^2}{T_1} \right) + c \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - d \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - R \ln \frac{p_2}{p_1} \end{aligned}$$

请思考：若对于一个二元混合物，其组成用 y 表示，你能计算 $H(T_2, p_2, y_1, y_2) - H(T_1, p_1, y_1, y_2)$ 吗？对模型和输入的信息有哪些要求？你能计算出 $H(T_2, p_2, y'_1, y'_2) - H(T_1, p_1, y_1, y_2)$ 且 $y'_1 \neq y_1, y'_2 \neq y_2$ 吗？为什么？

3.6 以 T, V 为独立变量的偏离函数

以上的偏离函数，适合采用于 $V = V(T, p)$ 的 p - V - T 关系。这种 p - V - T 关系较多地以图和表格的形式给出，并一般只能用单相系统。在工程上用得更多的 p - V - T 关系是以 p 为显函数，即 $p = p(T, V)$ ，这时，以 T, V 为独立变量使用起来更方便。有必要推导出以 T, V 为独立变量的偏离函数。我们首先推导出亥氏函数 A 的偏离函数，如图 3-3 所示。再得到 S 的偏离函数，最后得到其他偏离函数。

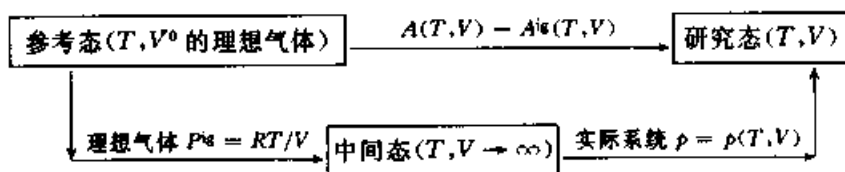


图 3-3 偏离亥氏函数的推导

按式 (3-12)，在等温条件下，有

$$[dA = -pdV]_T$$

按照图 3-3 的路径积分，得到

$$\begin{aligned} A(T, V) - A^{\text{ig}}(T, V^0) &= \int_{V^0}^{\infty} -p^{\text{ig}} dV + \int_{\infty}^V -p dV \\ &= - \int_{V^0}^{\infty} \frac{RT}{V} dV - \int_{\infty}^V p dV = \left[- \int_{\infty}^V \frac{RT}{V} dV - \int_{V^0}^{\infty} \frac{RT}{V} dV \right] - \left[\int_{\infty}^V p dV - \int_{\infty}^V \frac{RT}{V} dV \right] \end{aligned}$$

$$= - \left[\int_{V_0}^V \frac{RT}{V} dV \right] - \left[\int_{\infty}^V \left(p - \frac{RT}{V} \right) dV \right] = - RT \ln \frac{V}{V_0} + \left[\int_{\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - p \right) dV \right]$$

故偏离亥氏函数为

$$A - A_0^{\text{ig}} = - RT \ln \frac{V}{V_0} + \left[\int_{\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - p \right) dV \right] \quad (3-47)$$

由式 (3-33) 得偏离熵

$$S - S_0^{\text{ig}} = - \left[\frac{\partial(A - A_0^{\text{ig}})}{\partial T} \right]_V = R \ln \frac{V}{V_0} + \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right] dV \quad (3-48)$$

人们习惯于将式 (3-47) 和式 (3-48) 中的 $\frac{V}{V_0}$ 用 $\frac{p}{p_0}$ 来表示, 由于 $\frac{V}{V_0} = \frac{ZRT/p}{RT/p_0} = Z \left(\frac{p_0}{p} \right)$, 式 (3-47) 和式 (3-48) 转化为

$$A - A_0^{\text{ig}} = - RT \ln Z + RT \ln \frac{p}{p_0} + \left[\int_{\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - p \right) dV \right] \quad (3-49)$$

$$S - S_0^{\text{ig}} = R \ln Z - R \ln \frac{p}{p_0} + \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right] dV \quad (3-50)$$

进行标准化处理后得

$$\frac{A - A_0^{\text{ig}}}{RT} - \ln \frac{p}{p_0} = - \ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - p \right) dV \quad (3-51)$$

$$\frac{S - S_0^{\text{ig}}}{R} + \ln \frac{p}{p_0} = \ln Z + \frac{1}{R} \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right] dV \quad (3-52)$$

再由定义

$$\frac{U - U^{\text{ig}}}{RT} = \frac{A - A_0^{\text{ig}}}{RT} + \frac{S - S_0^{\text{ig}}}{R} \quad (3-53)$$

$$\frac{H - H^{\text{ig}}}{RT} = \frac{A - A_0^{\text{ig}}}{RT} + \frac{S - S_0^{\text{ig}}}{R} + (Z - 1) \quad (3-54)$$

$$\frac{G - G_0^{\text{ig}}}{RT} = \frac{A - A_0^{\text{ig}}}{RT} + (Z - 1) \quad (3-55)$$

代入式 (3-51) 和式 (3-52) 后, 得到其他偏离函数与 p - V - T 的关系式

$$\frac{U - U^{\text{ig}}}{RT} = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (3-56)$$

$$\frac{H - H^{\text{ig}}}{RT} = Z - 1 + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV \quad (3-57)$$

$$\frac{G - G_0^{\text{ig}}}{RT} - \ln \frac{p}{p_0} = Z - 1 - \ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - p \right) dV \quad (3-58)$$

另外, 按图 3-2 积分式 (3-31) (或由等温条件下, $U-U^{\text{ig}}$ 对 T 求偏导数) 得到偏离等容热容

$$\frac{C_V - C_V^{\text{ig}}}{R} = \frac{T}{R} \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV \quad (3-59)$$

C_p 和 C_V 都是重要的热力学性质。但 C_p 的实验测定较 C_V 更容易。人们对 C_p 更有兴趣, 为了得到以 T, V 为独立变量的偏离等压热容, 需要用到式 (3-32)。因为

$$\frac{C_p - C_p^{\text{ig}}}{R} = \frac{C_p - C_V}{R} + \frac{C_V - C_V^{\text{ig}}}{R} - \frac{C_p^{\text{ig}} - C_V^{\text{ig}}}{R} \quad (3-60)$$

从 $p=p(T, V)$ 求全微分

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV$$

并等式两边除以 dT , 并取等压条件得, 注意到 $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_p = 0$, 则有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left/ \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right.$$

再代入式 (3-32) 可得到

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 \left/ \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right. \quad (3-61)$$

在式 (3-61) 中代入理想气体的状态方程得到

$$C_p^{\text{ig}} - C_V^{\text{ig}} = R \quad (3-62)$$

将式 (3-59)、式 (3-61)、式 (3-62) 代入式 (3-60) 得

$$C_p - C_p^{\text{ig}} = T \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV - T \frac{(\partial p / \partial T)_V^2}{(\partial p / \partial V)_T} - R \quad (3-63)$$

并标准化为

$$\frac{C_p - C_p^{\text{ig}}}{R} = \frac{T}{R} \int_{\infty}^V \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV - \frac{T (\partial p / \partial T)_V^2}{R (\partial p / \partial V)_T} - 1 \quad (3-64)$$

式 (3-46) 是以 T, p 为独立变量的 $C_p(T, p)$ 的偏离函数, 但以 T, V 为独立变量的 $C_p(T, V)$ 的偏离函数, 式 (3-64), 在工程上更有用。

3.7 逸度和逸度系数

逸度的概念可从摩尔吉氏函数导出。在工程应用中, 特别是处理相平衡问题时, 逸度比吉氏函数使用更方便。在《物理化学》中, 我们已经用摩尔吉氏函数处理过纯物质的汽液平衡问题, 推导了表达饱和蒸汽压的 Claperon 方程。但从以上的讨论中可知, 摩尔吉氏函数的计算需要了解作为参考态的理想气体的信息, 如 G_0^{ig} 。故纯物质的相平衡热力学关系是 (汽液平衡),

$$G^{*v} - G_0^{ig} = G^{*l} - G_0^{ig} \text{ 或 } [G - G_0^{ig}]^{*v} = [G - G_0^{ig}]^{*l}$$

从偏离吉氏函数 $G - G_0^{ig}$ 引入逸度的概念, 这样, 就可能避免在表达式中再出现理想气体状态的性质, 用逸度解决相平衡问题更为方便。我们很快将会知道, 若取参考态的压力 $p_0 = 1$ 时, 则式 (3-38) 和式 (3-58) 的右边就是逸度的对数; 若取 $p_0 = p$, 式 (3-38) 和式 (3-58) 的右边就是逸度系数的对数。

3.7.1 逸度和逸度系数的定义

偏离函数是研究态与同温、同组成的理想气体参考态的性质之差。为了得到 $G - G_0^{ig}$, 应首先得到 $[dG]_T$ 。在一定温度下的纯物质或定组成混合物, 式 (3-11) 可化为

$$[dG = Vdp]_T \quad (3-65)$$

对于理想气体状态, $V^{ig} = RT/p$, 代入上式就有

$$dG^{ig} = V^{ig} dp = (RT/p) dp = RT \ln p \quad (T \text{ 为定值}) \quad (3-66)$$

对于真实状态的纯物质或定组成混合物, 式 (3-65) 仍然适用, 但是 V 须用真实系统的状态方程描述, 可以想象, 这时所得的 dG 的公式将不会像式 (3-66) 那样简单。为了方便, Lewis 等^[1]采用了一种形式化的处理方法, 将类似于理想气体的吉氏函数表达式 (3-66) 的形式应用于真实系统, 但压力 p 需要用新的函数 f ——逸度代替

$$dG = RT \ln f \quad (3-67)$$

式 (3-67) 仅定义了逸度的相对变化值, 还不能确定其绝对值, 故尚不完整。因为对于任何一个状态的 G 是一定的。Lewis 等根据符合实际和简单性的原则, 补充了下列条件, 完整了逸度的定义

$$\lim_{p \rightarrow 0} f = p \quad (3-68)$$

式 (3-68) 的含义是: 当 $p \rightarrow 0$ 时, 逸度与压力相等, 即 $f^{ig} = p$, 这是符合理想气体行为的, 即式 (3-66) 是式 (3-67) 在 $p \rightarrow 0$ 时的特殊形式。作为逸度的完整定义, 应该是式 (3-67) 和式 (3-68) 的结合。

逸度是根据吉氏函数定义而来, 式 (3-67) 和式 (3-68) 可以转化为积分形式, 从而使逸度与偏离吉氏函数联系起来, 这样, 也就与 p - V - T 联系起来了。沿等温途径, 从

$$\boxed{\text{参考态: 理想气体状态 } (T, p_0)} \longrightarrow \boxed{\text{研究态: 真实状态 } (T, p)}$$

积分式 (3-67), 并注意式 (3-68) 的条件, 得

$$\int_{G^{ig}(T, p_0)}^{G(T, p)} dG = \int_{\ln p_0}^{\ln f} RT \ln f$$

即

$$G(T, p) - G^{ig}(T, p_0) = RT \ln \frac{f}{p_0} \quad (3-69)$$

式 (3-69) 可以认为是积分形式的逸度定义, 它概括了式 (3-67) 和式 (3-68) 的内容。另外, 通过式 (3-69), 就能用偏离吉氏函数来表示逸度。

当取参考态压力为单位压力, 即 $p_0=1$ 时, 则

$$\ln f = \frac{G(T, p) - G^{\text{ig}}(T, p_0=1)}{RT} \quad (3-70)$$

当取参考态的压力等于研究态的压力时, 即 $p_0=p$, 则

$$\ln \frac{f}{p} = \frac{G(T, p) - G^{\text{ig}}(T, p_0=p)}{RT} \quad (3-71)$$

引入逸度系数 φ 的概念

$$\varphi = \frac{f}{p} \quad (3-72)$$

根据式 (3-68), 显然有

$$\lim_{p \rightarrow 0} \varphi = 1 \quad (3-73)$$

即表明, 理想气体状态的逸度系数为 1, 即 $\varphi^{\text{ig}}=1$ 。

由式 (3-70) 和式 (3-71) 知, 逸度和逸度系数的差别, 实际上就是偏离吉氏函数所取的参考态的压力 p_0 取值的差异。

引入逸度和逸度系数的概念, 对处理相平衡等十分有用, 如由《物理化学》知, 当纯物质的汽、液两相达到平衡 (即汽液饱和状态) 时, 饱和汽相的吉氏函数 G^{sv} 与饱和液相的吉氏函数 G^{sl} 相等, 即

$$G^{\text{sv}} = G^{\text{sl}}$$

但吉氏函数的计算不如逸度方便, 于是, 将上式两边同时减去 $G^{\text{ig}}(T, p_0=1)$, 并除以 RT 得

$$\frac{G^{\text{sv}} - G^{\text{ig}}(T, p_0=1)}{RT} = \frac{G^{\text{sl}} - G^{\text{ig}}(T, p_0=1)}{RT}$$

结合式 (3-70), 给了以逸度表示的纯物质的汽液平衡准则

$$f^{\text{sv}} = f^{\text{sl}} \quad (3-74)$$

由于汽液平衡时, 饱和汽、液相的压力相等, 并等于饱和蒸汽压 p^s , 式 (3-74) 两边同除以 p^s , 又给出了以逸度系数表示的纯物质的汽液平衡准则

$$\varphi^{\text{sv}} = \varphi^{\text{sl}} \quad (3-75)$$

实际应用中, 首先得到逸度系数, 再由下式计算逸度

$$f = p\varphi \quad (3-76)$$

如何计算逸度系数是我们所关心的问题, 只有将逸度系数与 p - V - T 关系联系起来, 才有实际意义。

3.7.2 逸度系数与 p - V - T 的关系

由于式 (3-71) 已经使逸度系数与偏离吉氏函数联系起来了, 根据偏离吉

氏函数的公式, 式 (3-38) 或式 (3-58), 取 $p_0 = p$, 就得到了逸度系数与 p - V - T 之间的依赖关系式。

从式 (3-38) 就能得到关于 p 积分的逸度系数与 p - V - T 之间的关系式,

$$\ln \phi = \ln \left(\frac{f}{p} \right) = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(V - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (3-77)$$

其中, $\left(V - \frac{RT}{p} \right) = V(T, p) - V^g(T, p)$, 即是偏离摩尔体积。结合一定的状态方程, 可以从式 (3-77) 得到 $\ln \phi$ 的公式, 显然, 式 (3-77) 更适合于以 T, p 为自变量的状态方程。

若有足够多的从低压开始的等温 p - V - T 数据, 作出 $\left(V - \frac{RT}{p} \right) \sim p$ 图上的等温线, 也可以对式 (3-77) 图解积分, 也能求出不同压力下的逸度系数值。

由式 (3-58) 也能得到关于 V 积分的逸度系数与 p - V - T 之间的关系式,

$$\ln \phi = \ln \left(\frac{f}{p} \right) = Z - 1 - \ln Z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - p \right) dV \quad (3-78)$$

结合一定的状态方程, 也能从式 (3-78) 得到 $\ln \phi$ 的公式, 显然, 式 (3-78) 更适合于以 T, V 为自变量的状态方程。

值得注意的是, 逸度系数仅仅与研究态的 p - V - T 关系有关 (前面所述的偏离函数, 不仅与研究态的性质有关, 还与理想气体参考态的性质有关), 故计算时更方便。

另外, 由式 (3-71) 和定义式 (3-10), 得到如下关系式

$$\ln \phi = \ln \left(\frac{f}{p} \right) = \frac{H - H^g}{RT} - \left(\frac{S - S_0^g}{R} + \ln \frac{p}{p_0} \right) = \frac{H - H^g}{RT} - \frac{S - S_{p_0}^g}{R} \quad (3-79)$$

故也能从偏离焓和偏离熵来计算逸度系数。

3.7.3 逸度和逸度系数随 T, p 的变化

在一些应用中, 要用到逸度和逸度系数随 T 或 p 的变化。将式 (3-67) 代入式 (3-19) 中, 得等温条件下逸度随着压力的变化

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = \frac{V}{RT} \quad (3-80)$$

在等压条件下, 对式 (3-70) 两边求偏导数, 有

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p &= - \left\{ \frac{\partial \left[\frac{G(T, p) - G^g(T, p_0=1)}{RT} \right]}{\partial T} \right\}_p \\ &= - \frac{1}{R} \left\{ \left[\frac{\partial \left(\frac{G(T, p)}{T} \right)}{\partial T} \right]_p - \left[\frac{\partial \left(\frac{G^g(T, p_0=1)}{T} \right)}{\partial T} \right]_p \right\} \end{aligned}$$

因为 $\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{H}{T^2}$, 又考虑到 $H^{\text{ig}}(T, p_0) = H^{\text{ig}}(T)$, 得

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = -\frac{H - H^{\text{ig}}}{RT^2} \quad (3-81)$$

将逸度系数的定义式 (3-72), 在等温条件下对压力求偏导数, 并结合式 (3-80) 得

$$\left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln p}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{RT} - \frac{1}{p} = \frac{V - RT/p}{RT}$$

或用偏离摩尔体积来表示

$$\left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial p}\right)_T = \frac{V(T, p) - V^{\text{ig}}(T, p)}{RT} \quad (3-82)$$

同样将式 (3-72) 在等压条件下, 对温度求偏导数, 并结合式 (3-81) 得

$$\left(\frac{\partial \ln \phi}{\partial T}\right)_p = -\frac{H - H^{\text{ig}}}{RT^2} \quad (3-83)$$

例题 3-3 从逸度的性质计算液体水在 303.15K 和在下列压力下的逸度。(a) 饱和蒸汽压; (b) 1MPa; (c) 10MPa (303.15K 时, 水的饱和性质是, $p^s = 4246\text{Pa}$, $V^{\text{sl}} = 1.0043\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} = 0.0001808\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 它们是从附录 C-1 查到的, 也能从 Antoine 和 Rackett 方程计算)。

解: 从式 (3-76) 计算逸度, 需要水的状态方程, 在此从逸度的性质来计算。系统的状态可以表示在例图 3-1 上。

(a) 由于在低压力下, 水蒸汽可作为理想气体, 从汽液平衡准则式 (3-76) 知

$$f^{\text{sl}} = f^{\text{sv}} \approx p^s = 4246\text{Pa}$$

由等温条件下逸度随压力的变化式 (3-80), 若忽视 V^{sl} 随压力的变化, 沿等温线从饱和液体至压缩液体区积分式 (3-80), 得

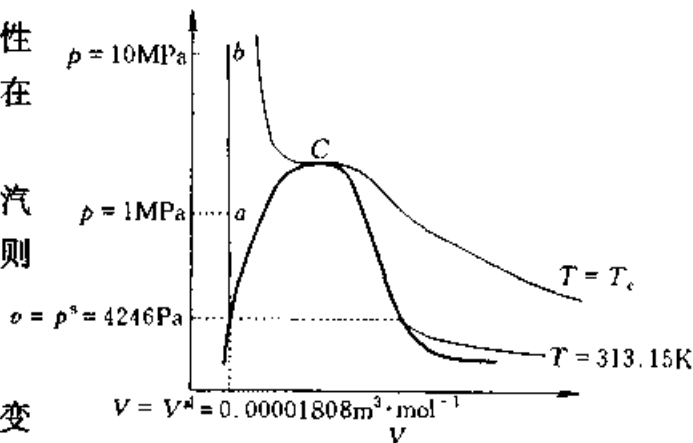
$$RT \ln \frac{f^{\text{l}}}{f^{\text{sl}}} \approx V^{\text{sl}}(p - p^s)$$

对于 $T = 303.15\text{K}$ 的等温线有

$$8.314 \times 303.15 \times \ln \frac{f^{\text{l}}}{4246} = 0.0001808 \times (p - 4246)$$

由此可以计算不同压力下的逸度。

(b) 当 $p = 1\text{MPa}$ 时



例图 3-1 水的 p - V 图

$$f^l = 4276.44 \text{ Pa}$$

(c) 当 $p=10$ 时

$$f^l = 4561.64 \text{ Pa}$$

可见, 在压力不太高的范围内, 液体的逸度随压力的变化不大。本题也可以通过查过冷液体水性质表 (附录 C-3), 从焓和熵的性质来计算 (试试看!), 还能用状态方程模型来计算。

3.8 Joule-Thomson 系数

另一个在工程中需要用到的派生性质是 Joule-Thomson 系数, 其定义是

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (3-84)$$

μ_J 表示了等焓过程中的温度随压力的变化。 μ_J 与 p - V - T 的关系式推导如下。

由全微分式 $dH = (\partial H / \partial T)_p dT + (\partial H / \partial p)_T dp$, 就能得到 μ_J

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{(\partial H / \partial p)_T}{(\partial H / \partial T)_p}$$

代入式 (3-28) 和式 (2-71), 得

$$\mu_J = \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] / C_p \quad (3-85)$$

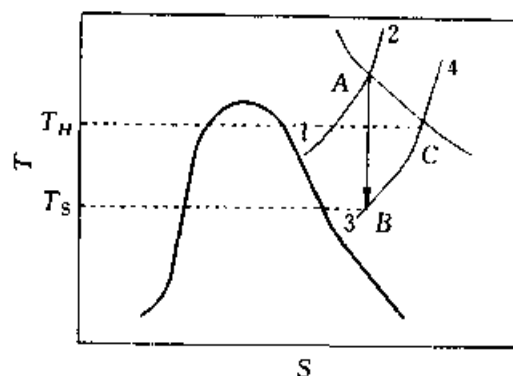


图 3-4 Joule-Thomson 转换曲线

对于理想气体, $\mu_J = 0$; 对于真实流体, 在给定的焓值下, 可能有一点的 $\mu_J = 0$, 我们称之为转折点, 转折点的轨迹称为转换曲线。在 $\mu_J > 0$ 时, 系统经过一等焓过程, 温度随压力的升降而升降; 当 $\mu_J < 0$ 时, 等焓过程温度随压力的变化情况则相反。

图 3-4 是定性的转换曲线图。

对多数流体, 如在低压下, T_r 约为 5 时, μ_J 方为零, T_r 低于 5 时, μ_J 为正, T_r 高于 5 时, μ_J 为负。特定流体的转换曲线由物质的特性所决定, 结合式 (3-85) 可以用状态方程来预测。

例题 3-4 某流体服从 vdW 方程, 试导出: (a) 偏离函数, 逸度系数; (b) Joule-Thomson 系数表达式; (c) 证明 vdW 方程的转换曲线为 $(2a - bRT)V^2 - 4abV + 2ab^2 = 0$ 。

解: (a) vdW 方程是以 p 为显函数, 故将 vdW 方程式 (2-6)

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

代入式 (3-51), 并积分

$$\begin{aligned} \frac{A-A_0^{\text{ig}}}{RT} - \ln \frac{p}{p_0} &= \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(\frac{RT}{V} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} \right) dV - \ln Z \\ &= \ln \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV} - \ln Z \\ \frac{A-A_0^{\text{ig}}}{RT} &= \ln \frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV} + \ln \frac{p}{p_0} - \ln Z \end{aligned}$$

代入式 (3-52), 并积分

$$\begin{aligned} \frac{S-S_0^{\text{ig}}}{R} + \ln \frac{p}{p_0} &= \ln Z + \frac{1}{R} \int_{\infty}^V \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right)_V - \frac{R}{V} \right] dV \\ &= \ln Z + \ln \frac{V-b}{V} \\ \frac{S-S_0^{\text{ig}}}{R} &= \ln Z + \ln \frac{V-b}{V} - \ln \frac{p}{p_0} = \ln \frac{p_0(V-b)}{RT} \end{aligned}$$

再由式 (3-53)~式(3-55)和式(3-71)得到

$$\begin{aligned} \frac{U-U^{\text{ig}}}{RT} &= -\frac{a}{RTV} \\ \frac{H-H^{\text{ig}}}{RT} &= \frac{V}{V-b} - \frac{2a}{RTV} - 1 \\ \frac{G-G_0^{\text{ig}}}{RT} &= \frac{V}{V-b} - \frac{2a}{RTV} - \ln \frac{p_0(V-b)}{RT} - 1 \end{aligned}$$

和

$$\ln \frac{f}{p} = \frac{V}{V-b} - \frac{2a}{RTV} - 1 + \ln \frac{V}{V-b} - \ln \left(\frac{V}{V-b} - \frac{a}{RTV} \right)$$

偏离等压热容由式 (3-64) 推导, 先从 vdW 方程得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}, \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2 = \frac{R^2}{(V-b)^2}, \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V = 0, \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}$$

代入式 (3-64), 积分后得

$$\frac{C_p - C_p^{\text{ig}}}{R} = \frac{1}{R} \int_{\infty}^V 0 dV - \frac{T}{R} \frac{\frac{R^2}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}}{\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}} - 1 = \frac{1}{\frac{2a(V-b)^2}{RTV^3} - 1}$$

(b) 为了得到 μ_1 , 首先应得到

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{(\partial p / \partial T)_V}{(\partial p / \partial V)_T} = \frac{\frac{R}{V-b}}{\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}} = \frac{RV^3(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

代入式 (3-85) 中得 Joule-Thomson 系数

$$\mu_j = \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] / C_p = \frac{V}{C_p} \left[\frac{2a(V-b)^2 - RTbV^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2} \right]$$

(c) 转换曲线方程通过令 $\mu_j = 0$ 得到, 它给出

$$(2a - bRT)V^2 - 4abV + 2ab^2 = 0$$

为了便于使用, 在表 3-1 中列出了常用状态方程的偏离焓、偏离熵、逸度系数和热容计算式。其他的偏离函数均可以从定义式得到。

表 3-1 常用状态方程的偏离焓、偏离熵、偏离等压热容和逸度系数公式

(a) RK 方程, 式 (2-11)

$\frac{H-H^g}{RT}$	$Z-1-\frac{1.5a}{bRT^{1.5}}\ln\left(1+\frac{b}{V}\right)$
$\frac{S-S^g}{R}+\ln\frac{p}{p_0}$	$\ln\frac{p(V-b)}{RT}-\frac{a}{2bRT^{1.5}}\ln\left(1+\frac{b}{V}\right)$
$\ln\frac{f}{p}$	$Z-1-\ln\frac{p(V-b)}{RT}-\frac{a}{bRT^{1.5}}\ln\left(1+\frac{b}{V}\right)$
$\frac{C_p-C_p^g}{R}$	$\frac{3a}{4bRT^{1.5}}\ln\frac{V+b}{V}+\frac{T}{R}\left[\frac{\frac{R}{V-b}+\frac{a}{2T^{1.5}V(V+b)}}{\frac{R}{(V-b)^2}-\frac{a(2V+b)}{T^{0.5}V^2(V+b)^2}}\right]-1$

(b) SRK 方程, 式 (2-14)

$\frac{H-H^g}{RT}$	$Z-1-\frac{1}{bRT}\left[a-T\left(\frac{da}{dT}\right)\right]\ln\left(1+\frac{b}{V}\right)$ 其中, $\left(\frac{da}{dT}\right)=-m\left(\frac{aa_c}{TT_c}\right)^{0.5}$
$\frac{S-S^g}{R}+\ln\frac{p}{p_0}$	$\ln\frac{p(V-b)}{RT}+\frac{1}{bR}\left(\frac{da}{dT}\right)\ln\left(1+\frac{b}{V}\right)$
$\ln\frac{f}{p}$	$Z-1-\ln\frac{p(V-b)}{RT}-\frac{a}{bRT}\ln\left(1+\frac{b}{V}\right)$
$\frac{C_p-C_p^g}{R}$	$\frac{T}{R}\left(\frac{d^2a}{dT^2}\right)\ln\frac{V+b}{V}+\frac{T}{R}\left[\frac{\frac{R}{V-b}-\frac{(da/dT)}{V(V+b)}}{\frac{R}{(V-b)^2}-\frac{a(2V+b)}{V^2(V+b)^2}}\right]-1$ 其中, $\frac{d^2a}{dT^2}=\frac{m}{T\sqrt{T_c}}\left[\sqrt{aa_c}-\frac{T}{2}\left(\frac{da}{dT}\right)\sqrt{\frac{a_c}{a}}\right]$

(c) PR 方程, 式 (2-19)

$\frac{H-H^g}{RT}$	$Z-1-\frac{1}{2^{1.5}bRT}\left[a-T\left(\frac{da}{dT}\right)\right]\ln\frac{V+(\sqrt{2}+1)b}{V-(\sqrt{2}-1)b}$ 其中①, $\left(\frac{da}{dT}\right)=-m\left(\frac{aa_c}{TT_c}\right)^{0.5}$
--------------------	--

续表

$\frac{S-S_0^g}{R} + \ln \frac{p}{p_0}$	$\ln \frac{p(V-b)}{RT} + \frac{1}{2^{1.5}bR} \left(\frac{da}{dT} \right) \ln \frac{V+(\sqrt{2}+1)b}{V-(\sqrt{2}-1)b}$
$\ln \frac{f}{p}$	$Z-1 - \ln \frac{p(V-b)}{RT} - \frac{a}{2^{1.5}bRT} \ln \frac{V+(\sqrt{2}+1)b}{V-(\sqrt{2}-1)b}$
$\frac{C_p-C_p^g}{R}$	$\frac{T}{R} \frac{\left(\frac{d^2a}{dT^2} \right)}{2\sqrt{2}b} \ln \frac{V+(\sqrt{2}+1)b}{V-(\sqrt{2}-1)b} + \frac{T}{R} \frac{\left[\frac{R}{V-b} - \frac{(da/dT)}{V(V+b)+b(V-b)} \right]^2}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{a(V+b)}{[V(V+b)+b(V-b)]^2}} - 1$

$$\textcircled{1} \text{ 对于混合物 } \left(\frac{da}{dT} \right) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j \frac{1-k_{ij}}{2} \left[\sqrt{\frac{a_i}{a_j}} \left(\frac{da_i}{dT} \right) + \sqrt{\frac{a_j}{a_i}} \left(\frac{da_j}{dT} \right) \right]$$

(d) MH 方程, 式 (2-31)

$\frac{H-H^g}{RT}$	$Z-1 + \frac{1}{RT} \sum_{k=2}^5 \frac{F_k(T) - T \frac{dF_k(T)}{dT}}{(k-1)(V-b)^{k-1}}$
$\frac{S-S_0^g}{R} + \ln \frac{p}{p_0}$	$\ln \frac{p(V-b)}{RT} - \frac{1}{R} \sum_{k=2}^5 \frac{\frac{dF_k(T)}{dT}}{(k-1)(V-b)^{k-1}}$
$\ln \frac{f}{p}$	$Z-1 - \ln \frac{p(V-b)}{RT} + \frac{1}{RT} \sum_{k=2}^5 \frac{F_k(T)}{(k-1)(V-b)^{k-1}}$
$\frac{C_p-C_p^g}{R}$	$\frac{T}{R} \sum_{k=2}^5 \frac{\frac{d^2F_k(T)}{dT^2}}{(k-1)(V-b)^{k-1}} + \frac{T}{R} \frac{\left\{ \frac{R}{V-b} + \sum_{k=2}^5 \frac{[dF_k(T)/dT]}{(V-b)^k} \right\}^2}{\sum_{k=1}^5 \frac{kF_k(T)}{(V-b)^{k+1}}} - 1$ 其中, $\frac{dF_k(T)}{dT} = B_k - \frac{5.475}{T_c} C_k e^{-5.475T/T_c}$ $\frac{d^2F_k(T)}{dT^2} = \left(\frac{5.475}{T_c} \right)^2 C_k e^{-5.475T/T_c}$

3.9 用对应态原理计算偏离函数和逸度系数

偏离函数对于热力学性质的计算十分有用, 状态方程是计算偏离函数的重要模型之一, 另一种计算偏离函数的模型是对应态原理。

首先应得到偏离函数的对应态关系, 由 $V = ZRT/p$ 得

$$V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{RT^2}{p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{T_c}{p_c} \right) \frac{RT_c^2}{p_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{p_r} \quad (3-86)$$

将式 (3-86) 代入式 (3-43), 可以将偏离焓表示为下列的对应态形式

$$- \frac{H - H^g}{RT_c} = T_r^2 \int_0^{p_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{p_r} d(\ln p_r) \quad (3-87)$$

在一定的 T_r, p_r 条件下, 由 Pitzer 关于 Z 的三参数对应态关系 $Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)}$ [见式 (2-36)] 可以得到

$$T_r^2 \int_0^{p_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{p_r} d(\ln p_r) = T_r^2 \int_0^{p_r} \left(\frac{\partial Z^{(0)}}{\partial T_r} \right)_{p_r} d(\ln p_r) + \omega T_r^2 \int_0^{p_r} \left(\frac{\partial Z^{(1)}}{\partial T_r} \right)_{p_r} d(\ln p_r)$$

结合式 (3-87), 就能得到了偏离焓的 Pitzer 对应态关系式

$$-\left(\frac{H - H^{\text{ig}}}{RT_c} \right) = -\left(\frac{H - H^{\text{ig}}}{RT_c} \right)^{(0)} - \omega \left(\frac{H - H^{\text{ig}}}{RT_c} \right)^{(1)} \quad (3-88)$$

类似地, 也能从式 (3-39) 得到偏离熵的 Pitzer 对应态关系式

$$-\left[\left(\frac{S - S_0^{\text{ig}}}{R} \right) + \ln \frac{p}{p_0} \right] = -\left[\left(\frac{S - S_0^{\text{ig}}}{R} \right) + \ln \frac{p}{p_0} \right]^{(0)} - \omega \left[\left(\frac{S - S_0^{\text{ig}}}{R} \right) + \ln \frac{p}{p_0} \right]^{(1)}$$

若取参考态的压力等于研究态压力, 即 $p_0 = p$, 则

$$-\left(\frac{S - S_{p_0=p}^{\text{ig}}}{R} \right) = -\left(\frac{S - S_{p_0=p}^{\text{ig}}}{R} \right)^{(0)} - \omega \left(\frac{S - S_{p_0=p}^{\text{ig}}}{R} \right)^{(1)} \quad (3-89)$$

从式 (3-77) 和式 (3-46) 也能分别得到逸度系数和偏离等压热容的 Pitzer 对应态关系式

$$\ln \left(\frac{f}{p} \right) = \ln \left(\frac{f}{p} \right)^{(0)} + \omega \ln \left(\frac{f}{p} \right)^{(1)} \text{ 或传统上用 } \lg \left(\frac{f}{p} \right) = \lg \left(\frac{f}{p} \right)^{(0)} + \omega \lg \left(\frac{f}{p} \right)^{(1)} \quad (3-90)$$

和

$$-\left(\frac{C_p - C_p^{\text{ig}}}{R} \right) = -\left(\frac{C_p - C_p^{\text{ig}}}{R} \right)^{(0)} - \omega \left(\frac{C_p - C_p^{\text{ig}}}{R} \right)^{(1)} \quad (3-91)$$

若用 Ω 分别表示 $\frac{H - H^{\text{ig}}}{RT}$, $\frac{S - S_{p_0=p}^{\text{ig}}}{R}$, $\lg \frac{f}{p}$, $\frac{C_p - C_p^{\text{ig}}}{R}$, 则这些性质的 Pitzer 对应态原理可以统一地表示成

$$\Omega = \Omega^{(0)} + \omega \Omega^{(1)} \quad (3-92)$$

像附录 B-1 的普遍化压缩因子表一样, 现已制作了普遍化的焓表 (见附录 B-2), 普遍化的熵表 (见附录 B-3), 普遍化的逸度系数表 (见附录 B-4) 和普遍化的等压热容表 (见附录 B-5)。由附录可以查出一定 T_r 和 p_r 下的 $\Omega^{(0)}$ 和 $\Omega^{(1)}$ 数据, 再由式 (3-92) 计算出 Ω , 进而计算出有关的热力学性质。

类似地, 也可以用关于 Z 的 L-K 方程, 式 (2-37) 和 Teja 方程, 式 (2-38) 得到偏离热力学性质 Ω 的 L-K 方程和 Teja 方程

$$\Omega = \Omega^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^{(r)}} (\Omega^{(r)} - \Omega^{(0)}) \quad (3-93)$$

和

$$\Omega = \Omega^{(r1)} + \frac{\omega - \omega^{(r1)}}{\omega^{(r2)} - \omega^{(r1)}} (\Omega^{(r2)} - \Omega^{(r1)}) \quad (3-94)$$

与 Pitzer 的对应态关系不同的是, 式 (3-8) 和式 (3-9) 中, $\Omega^{(0)}$, $\Omega^{(r)}$ 或 $\Omega^{(r1)}$, $\Omega^{(r2)}$ 不是从查表得到, 而是用特定的状态方程计算, 两者各有特色。

3.10 均相热力学性质计算

均相封闭系统的热力学原理得到的公式, 能用于均相纯物质或定组成混合物的热力学性质计算, 其中偏离函数起到了重要的作用。

3.10.1 纯物质

对于均相纯物质, 当给定两个强度性质 (通常是 p, V, T 中的任意两个, 也有例外) 后, 其他的热力学性质就能计算了, 所用模型主要是状态方程, 也可以用对应态原理。

例题 3-5 计算异丁烷在 400K, 2.19MPa 时的压缩因子、偏离焓、偏离熵、逸度和偏离等压热容 (用 Pitzer 的三参数对应态原理)。

解: 对于均相纯物质, 自由度是 2, 已知独立变量 $T = 400\text{K}$ $p = 2.19\text{MPa}$, 就能确定 Z , $\frac{H-H^g}{RT}$, $\frac{S-S_{p_0=p}^g}{R}$, $\lg\left(\frac{f}{p}\right)$ 和 C_p 等性质

查附录 A-1 得异丁烷的基础物性

$$T_c = 408.1\text{K} \quad p_c = 3.648\text{MPa} \quad \omega = 0.176$$

用对应态原理时, 需要计算对比参数

$$T_r = \frac{T}{T_c} = 0.98 \quad p_r = \frac{p}{p_c} = 0.60$$

由此查附录 B-1~B-5, 分别得

$$\begin{aligned} Z^{(0)} &= 0.7360, Z^{(1)} = -0.0641 \\ -\left(\frac{H-H^g}{RT_c}\right)^{(0)} &= 0.797, -\left(\frac{H-H^g}{RT_c}\right)^{(1)} = 0.776 \\ -\left(\frac{S-S_{p_0=p}^g}{R}\right)^{(0)} &= 0.580, -\left(\frac{S-S_{p_0=p}^g}{R}\right)^{(1)} = 0.734 \\ \lg\left(\frac{f}{p}\right)^{(0)} &= -0.101, \lg\left(\frac{f}{p}\right)^{(1)} = -0.025 \\ \left(\frac{C_p-C_p^g}{R}\right)^{(0)} &= 2.563, \left(\frac{C_p-C_p^g}{R}\right)^{(1)} = 5.711 \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} Z &= 0.7360 - 0.176 \times 0.0641 = 0.7247 \\ -\left(\frac{H-H^g}{RT_c}\right) &= 0.797 + 0.176 \times 0.776 = 0.9336 \end{aligned}$$

或
$$\left(\frac{H-H^g}{RT}\right) = \left(\frac{H-H^g}{RT_c}\right) \frac{T_c}{T} = -0.9336 \times \frac{1}{0.98} = -0.9527$$

$$-\left(\frac{S-S_{p_0=p}^g}{R}\right)=0.580+0.176\times 0.734=0.7092 \text{ 或 } \left(\frac{S-S_{p_0=p}^g}{R}\right)=-0.7092$$

$$\lg\left(\frac{f}{p}\right)=-0.101-0.176\times 0.025=-0.1054$$

$$\text{或 } \ln\left(\frac{f}{p}\right)=2.303\lg\left(\frac{f}{p}\right)=-2.303\times 0.1054=-0.2427$$

$$\left(\frac{C_p-C_p^g}{R}\right)=2.563+0.176\times 5.711=3.5681$$

例题 3-6 用 PR 方程重复例题 3-5 的计算, 并与对应态原理的结果比较。

解: 启动计算软件后, 输入临界参数、偏心因子、独立变量 T, p 和相态后, 即可以得到结果, 并与三参数对应态原理进行了比较 (见例表 3-3)。

由例表 3-3 的结果可知, PR 状态方程和三参数对应态原理的结果是较为符合的。应用时可以根据实际情况, 选择合适的物性计算方法。

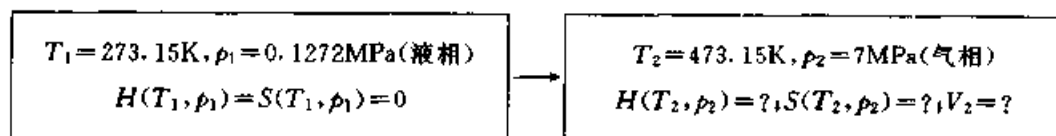
请考虑: 欲计算从 (T_1, p_1) 至 (T_2, p_2) 过程中的焓变化和熵变化, 还需什么数据?

例表 3-3 异丁烷的热力学性质 (PR 方程与 Pitzer 三参数对应态原理的比较)

性 质	$T=400\text{K}, P=2.19\text{MPa}$, 气相	
	PR 方程 $a=1461372\text{MPa}\cdot\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}, b=72.35675\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	三参数对应态原理 (例题 3-5)
$V/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	1080.85	—
Z^*	0.7117	0.7247
$(H-H^g)^*/RT$	-0.9107	-0.9527
$(S-S_{p_0=p}^g)^*/R$	-0.6497	-0.7092
$\ln \phi^*$	-0.2610	-0.2427

例题 3-7 试用 PR 方程计算在 200°C 、 7MPa 下丁烯-1 蒸汽的 V, H, S 。假设 0°C 的丁烯-1 饱和液体的 H, S 为零。已知 $T_c=419.6\text{K}$, $P_c=4.02\text{MPa}$, $\omega=0.187$; $C_p^g/R=1.967+31.63\times 10^{-3}T-9.837\times 10^{-6}T^2$; 0°C 时丁烯-1 的饱和蒸汽压 $P^s=0.1272\text{MPa}$ 。

解: 系统的变化过程是



或见例图 3-2。

因为

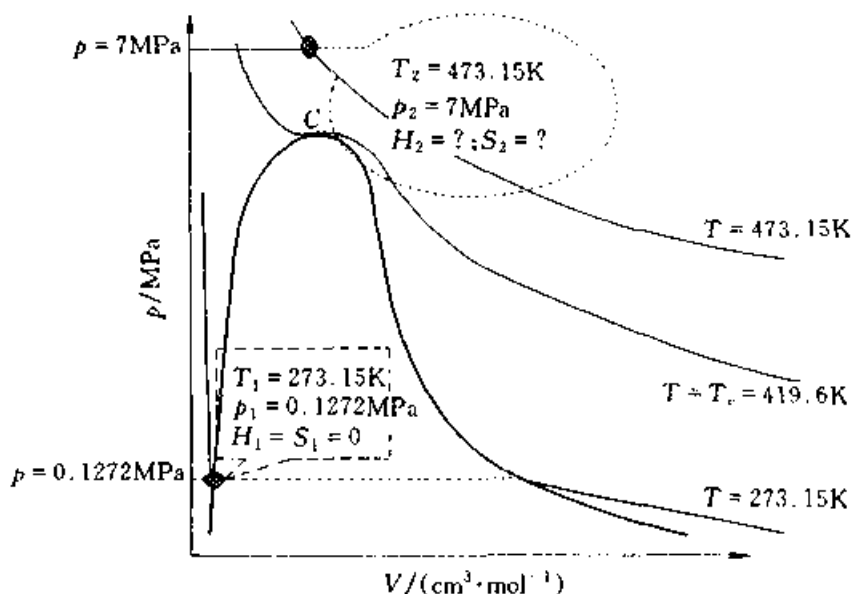
$$H(T_1, p_1) = 0, S(T_1, p_1) = 0$$

所以

$$\begin{aligned} H(T_2, p_2) &= H(T_2, p_2) - H(T_1, p_1) \\ &= [H(T_2, p_2) - H^{\text{ig}}(T_2)] - [H(T_1, p_1) - H^{\text{ig}}(T_1)] + [H^{\text{ig}}(T_2) - H^{\text{ig}}(T_1)] \\ &= RT_2 \left[\frac{H(T_2, p_2) - H^{\text{ig}}(T_2)}{RT_2} \right] - RT_1 \left[\frac{H(T_1, p_1) - H^{\text{ig}}(T_1)}{RT_1} \right] + R \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^{\text{ig}}}{R} dT \end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned} S(T_2, p_2) &= S(T_2, p_2) - S(T_1, p_1) \\ &= [S(T_2, p_2) - S^{\text{ig}}(T_2, p_2)] - [S(T_1, p_1) - S^{\text{ig}}(T_1, p_1)] \\ &\quad + [S^{\text{ig}}(T_2, p_2) - S^{\text{ig}}(T_1, p_1)] \\ &= R \left[\frac{S(T_2, p_2) - S^{\text{ig}}(T_2, p_2)}{R} \right] - R \left[\frac{S(T_1, p_1) - S^{\text{ig}}(T_1, p_1)}{R} \right] \\ &\quad + R \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^{\text{ig}}}{RT} dT - R \ln \frac{p_2}{p_1} \end{aligned}$$



例图 3-2 纯物质的 p - V 图

用 PR 状态方程可以计算出初、终态的摩尔体积、偏离焓、偏离熵等。启动软件后，输入临界参数和独立变量，得到结果：

初态（液相）性质

$$\begin{aligned} V_1 &= 86.28 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ \left[\frac{H(T_1, p_1) - H^{\text{ig}}(T_1)}{RT_1} \right] &= -9.6431 \end{aligned}$$

$$\left[\frac{S(T_1, p_1) - S^g(T_1, p_1)}{R} \right] = -9.6202$$

和终态(气相)性质

$$V_2 = 286.41 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\left[\frac{H(T_2, p_2) - H^g(T_2)}{RT_2} \right] = -2.1095$$

$$\left[\frac{S(T_2, p_2) - S^g(T_2, p_2)}{R} \right] = -1.6236$$

再计算出理想气体对焓和熵的贡献部分(计算过程从略)。

$$R \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^g}{T} dT \approx 20565 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

和

$$R \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^g}{T} dT - R \ln \frac{p_2}{p_1} \approx 22.15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

得到结果如下

$$V_2 = 286.41 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$H(T_2, p_2) = 8.314 \times 473.15 \times (-2.1095) - 8.314 \times 273.15 \times (-9.4631) + 20565 = 33757 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S(T_2, p_2) = 8.314 \times (-1.6236) - 8.314 \times (-9.6202) + 22.15 = 88.63 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

注意:

(1) 与传统的计算方法相比,采用偏离函数的做法要简单和方便得多。这主要得益于能同时适用于汽、液的状态方程模型。另外,还可得到许多其他的性质。再一次说明了一个优秀的状态方程+ C_p^g 的模型,能推算出所有的热力学性质。

(2) 用状态方程计算时,需要进行方程常数、体积根、偏离函数求取等步骤,计算量相当大,一般需要在计算机上由软件完成。若没有此条件时,则可以用附录提供的三参数对应态性质表来计算,请考虑如何计算?

(3) 在计算液相的偏离函数时, $M(T, p) - M^g(T, p)$ 中的两项的相态是不同的,在 3.4 中已经指出,这是允许的。

3.10.2 定组成混合物

在实际应用中,更多涉及的是混合物,混合物性质的实验测定比纯物质困难得多,要花费更多的人力和物力。所以借助热力学方法,推算混合物热力学性质意义就更大。

均相封闭系统的热力学关系,适用于均相定组成混合物,其计算过程,与

纯物质的过程十分类似，其公式形式也是相同的，只要将纯物质的摩尔性质改为混合物的摩尔性质，将纯物质的参数改为混合物的虚拟参数。所以必须引入混合法则（见 2.8）。要特别注意的是符号的形式（具体见第 2 章的表 2-1）。

在研究混合物时，纯物质的参数、方程常数和摩尔性质都带有表示组分的下标，如混合物中的第 i 组分的状态方程是

$$p = p(T, V_i, a_i, b_i, \dots) \quad (3-95)$$

其中， a_i 、 b_i 和 V_i 是混合物 T 、 p 条件下的纯组分状态方程常数和摩尔体积（在讨论纯物质时，不用下标）。

对应于式（3-95）的混合物的状态方程则是

$$p = p(T, V, a, b, \dots) \quad (3-96)$$

其中， a 、 b 是混合物的方程常数， V 是混合物的摩尔体积。由混合法则，可以从 a_i 、 b_i 和组成来计算 a 、 b 。

其他摩尔性质的计算方法是类似的，如纯组分的某一偏离函数是

$$M_i - M_i^g = M(T, V_i, a_i, b_i, \dots) \quad (3-97)$$

则相应的混合物的偏离函数就是

$$M - M^g = M(T, V, a, b, \dots) \quad (3-98)$$

参考态 M^g 的状态必须是与研究态 M 同温、同组成的理想气体混合物。

实际上，均相热力学性质计算除了用状态方程模型外，均相溶液的性质还可以用其他的模型（如活度系数模型，在以后将会讨论）。但状态方程法的优点在于可以同时适合于气、液相的几乎所有的热力学性质（包括纯物质和混合物），但是要获得一个优秀的状态方程式不是一件容易的事。

例题 3-8 用 PR 方程计算 $T=310.8\text{K}$ ， $p=15.2\text{MPa}$ 下，含甲烷（1）、氮气（2）、乙烷（3）分别是 $y_1=0.82$ ， $y_2=0.10$ ， $y_3=0.08$ 的天然气的摩尔体积、偏离焓、偏离熵、逸度系数和逸度（所有的二元相互作用参数当零处理，摩尔体积的实验值是 $144\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ）。

解：本题属于定组成均相混合物的热力学性质计算，并选用 PR 方程为模型。

三元均相混合物系统的自由度为 4，给定了 $T=310.8\text{K}$ ， $p=15.2\text{MPa}$ ， $y_1=0.82$ ， $y_2=0.10$ ， $y_3=0.08$ 后，系统的性质就确定下来了。

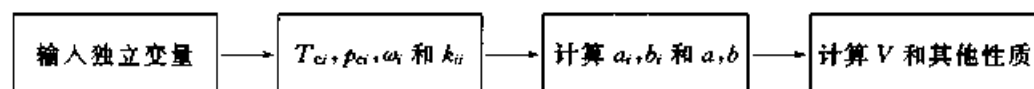
为了计算 PR 方程常数，应输入纯组分的临界温度、临界压力和偏心因子，查附录 A-1 得到（见列表 3-4）。

例表 3-4 临界温度、临界压力和偏心因子

组分(i)	T_{ci}/K	p_{ci}/MPa	ω_i	组分(i)	T_{ci}/K	p_{ci}/MPa	ω_i
甲烷(1)	190.56	4.596	0.011	乙烷(3)	305.33	4.880	0.099
氮气(2)	126.15	3.394	0.045				

状态方程计算混合物性质时,还要输入相互作用参数,本例题中, $k_{12}=k_{23}=k_{31}=0$ 。

计算过程为



用软件计算。启动软件后,输入有关数据,即可得到结果,见例表 3-5。

例表 3-5 PR 方程计算混合物的热力学性质

独立变量和相态	$T=310.8K, p=15.2MPa, y_1=0.82, y_2=0.10, y_3=0.08$; 气相
PR 方程常数	$a_1=198239.4, a_2=82545.01, a_3=59123.4 (MPa \cdot cm^6 \cdot mol^{-2})$ $b_1=26.81754, b_2=24.04045, b_3=40.46848 (cm^3 \cdot mol^{-1})$ $a=207661.5 (MPa \cdot cm^6 \cdot mol^{-2}), b=27.63191 (cm^3 \cdot mol^{-1})$
V^*, Z^*	$139.82 (cm^3 \cdot mol^{-1}); 0.8225$
$[(H-H^{ig})/RT]^v$	-0.9516
$[(S-S_{p_0=p}^g)/R]^v$	-0.7008
$\ln \phi^v$	-0.2508
$\ln f^v = \ln(\phi^v p)$	2.4705

计算的摩尔体积与实验值的误差是 $(139.82-144)/144=2.9\%$ 。

应用计算软件,还可以进行其他计算,如由 $T=310.8K, V=144cm^3 \cdot mol^{-1}$ 和 $y_1=0.82, y_2=0.10, y_3=0.08$ 计算压力等。

3.11 纯物质的饱和热力学性质计算

本节将要解决纯物质的汽、液饱和热力学性质计算问题。纯物质的汽液饱和状态就是汽液平衡状态。虽然此时系统是一个两相共存系统(非均相系统),但是,纯物质的相平衡过程是一个特例,由于成平衡的汽、液两相均是纯物质(组成相同),所以,相变化过程可以理解成封闭系统的状态变化(即没有相之间的物质传递),符合封闭系统的条件。我们已经在 3.2 中指出,热力学基本关系式能用于组成相同的两不同相态,纯物质的汽液平衡就是属于这种情况。

纯物质饱和蒸汽压 p^s 与温度 T 的关系是最重要的相平衡关系,作为汽液

平衡状态的饱和性质,还包括各相的性质(如 V^{sv} 、 V^{sl} 、 ϕ^{sv} 、 ϕ^{sl} 、 C_p^{sv} 、 C_p^{sl} 、 $[H-H^{\text{ig}}]^{\text{sv}}$ 、 $[H-H^{\text{ig}}]^{\text{sl}}$ 、 $[S-S_{p_0}^{\text{ig}}]^{\text{sv}}$ 、 $[S-S_{p_0}^{\text{ig}}]^{\text{sl}}$ 等),及由此得到的相变过程的性质变化(如 ΔV^{vap} 、 ΔH^{vap} 、 ΔZ^{vap} 、 ΔS^{vap} 等)。

在第2章的2.7及例题2-6、例题2-7中都已经涉及到纯物质饱和热力学性质的计算,由于采用了简单的饱和蒸汽压模型,并没有严格按照相平衡准则来计算,故需借助于其他的模型(如计算 V^{sv} 的virial方程和计算 V^{sl} 的Rackett方程)。本节将在汽液平衡准则的基础上,以一个能同时适用汽、液相的状态方程(如PR)为模型,计算蒸汽压及汽、液相的饱和性质。

我们知道,在临界温度以下(即 $T < T_c$),立方型状态方程所预测的纯物质的等温线一般具有如图3-5的所示的“S”形态。当压力等于该温度下的饱和蒸汽压力(即 $p = p^s$)时,立方型方程有三个体积根,其中最大者是饱和汽相的体积,最小者是饱和液相体积,中间的根没有物理意义(分别是⑤、①、③点所对应的体积 V^{sv} 、 V^{sl} 、 V^*)。

纯物质处于汽液平衡状态时,有4个基本的强度性质^①,即 T 、 p^s 、 V^{sv} 、 V^{sl} ,由此就能直接计算汽、液相的性质。纯物质的汽液平衡系统的自由度为1,即只有一个独立变量,如何由此计算出其他三个从属变量呢?

3.11.1 纯物质的汽液平衡原理

成平衡的汽、液两相有 $T^{\text{sv}} = T^{\text{sl}} = T$ 和 $p^{\text{sv}} = p^{\text{sl}} = p$,由图3-5知,仅由这两个条件是不能唯一地得到一定温度下的饱和蒸汽压,因为满足以上两个条件的蒸汽压是一个区域,而不是一个单一的数值。要求出平衡压力(即蒸汽压),还必须满足汽液平衡准则,式(3-75) $\phi^{\text{sv}} = \phi^{\text{sl}}$ 等价于图3-5中的等面积规则($S_{\text{①-②-③-①}} = S_{\text{③-④-⑤-③}}$)或式(2-79)的Maxwell规则。

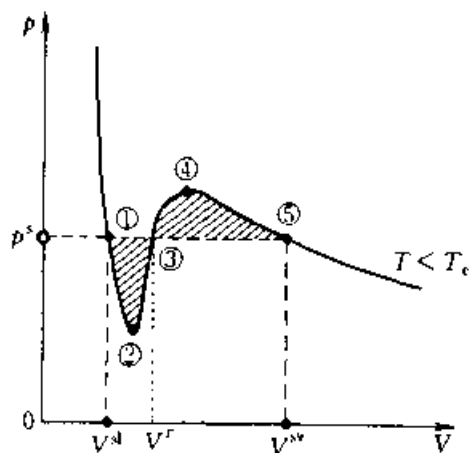


图3-5 纯物质的 p - V 图上的等温线和汽液平衡

我们已经多次指出,经典热力学原理必须与反映系统特征的模型结合,才能解决实际问题。在运用式(3-75)的相平衡准则计算纯物质的饱和性质时,需要一个能同时适合于汽、液两相的状态方程 $p = p(T, V)$,它可以理解为两个状态方程,即 $p = p(T, V^{\text{sv}})$ 和 $p = p(T, V^{\text{sl}})$,这样式(3-75)就有了三个方程式了,就能从给定的一个独立变量求出其余的三个从属变量(具体求解过程要由试差法来完成)。一旦平衡状态

① 因为确定了它们,系统中任何一相的性质就能方便地计算了,故本教材称为基本的强度性质。

确定后,成平衡的汽、液两相的性质就属于均相性质的范畴,相变过程的性质变化也就容易解决了。

3.11.2 饱和热力学性质计算

纯物质的汽液平衡系统只有一个独立变量,通常取 T 或 p (原则上可以取所有强度性质中的任何一个),故有两种计算过程:

(1) 取温度为独立变量,目的是计算蒸汽压及其他的饱和热力学性质(简称蒸汽压计算);

(2) 取蒸汽压为独立变量,目的是计算沸点及其他的饱和热力学性质(简称沸点计算)。

以 (1) 的蒸汽压计算为例说明,并以 PR 方程为模型。

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2-19)$$

为例,其逸度系数表达式如见表 3-1(c)下

$$\ln \phi = \frac{pV}{RT} - 1 - \ln \frac{p(V-b)}{RT} - \frac{a}{2^{1.5}bRT} \ln \frac{V+(\sqrt{2}+1)b}{V-(\sqrt{2}-1)b}$$

结合汽液平衡准则式(3-75),得到

$$\begin{aligned} \ln \frac{\phi^{sv}}{\phi^{sl}} &= \frac{p(V^{sv}-V^{sl})}{RT} - \ln \frac{V^{sv}-b}{V^{sl}-b} - \frac{a}{2^{1.5}bRT} \\ &\times \ln \frac{[V^{sv}+(\sqrt{2}+1)b]/[V^{sv}-(\sqrt{2}-1)b]}{[V^{sl}+(\sqrt{2}+1)b]/[V^{sl}-(\sqrt{2}-1)b]} = 0 \end{aligned} \quad (3-99)$$

求一定 $T(<T_c)$ 下的 p^s, V^{sv}, V^{sl} , 就是求解由式(3-99)和式(2-19)组成的方程组。因为 T 一定对, a, b 为常数,表面上看有 p, V^{sv}, V^{sl} 三个未知数,但是 V^{sv}, V^{sl} 是方程(2-19)同时求出的两个根(即可以理解成两个方程),所以从式(3-99)和式(2-19)组成的方程组,能唯一地确定 p^s, V^{sv}, V^{sl} 。平衡状态确定之后(即得到了四个基本的强度性质 T, p^s, V^{sv}, V^{sl}),互成平衡的汽、液两相的性质,如两相的偏离性质 $\frac{H-H^g}{RT}, \frac{S-S^g_{p_0}}{R} + \ln \frac{p}{p_0}$ 等就能直接从公式[见表 3-1(c)]计算,并由此进一步得到汽化过程的性质变化,如

$$\Delta Z^{vap} = \frac{(V^{sv}-V^{sl})p^s}{RT} \quad (3-100)$$

$$\frac{\Delta H^{vap}}{RT} = \left[\frac{H-H^g}{RT} \right]^{sv} - \left[\frac{H-H^g}{RT} \right]^{sl} \quad (3-101)$$

$$\frac{\Delta S^{vap}}{R} = \left(\frac{S-S^g_{p_0=p}}{R} \right)^{sv} - \left(\frac{S-S^g_{p_0=p}}{R} \right)^{sl} \text{ 或 } \frac{\Delta S^{vap}}{R} = \frac{\Delta H^{vap}}{RT} \quad (3-102)$$

计算过程框图见图 3-6。输入临界参数和偏心因子后,先计算给定温度 T 下的 PR 方程常数 a, b ,假设 P 的初值,求状态方程得到 V^{sv}, V^{sl} 和 Z^{sv}, Z^{sl} ,由此

判别方程式(3-99)是否满足收敛条件,若不满足,通过调节 p ,直到方程式(3-99)收敛。此时的 p, V^{sv}, V^{sl} 就是方程组式(2-19)和式(3-99)的解。

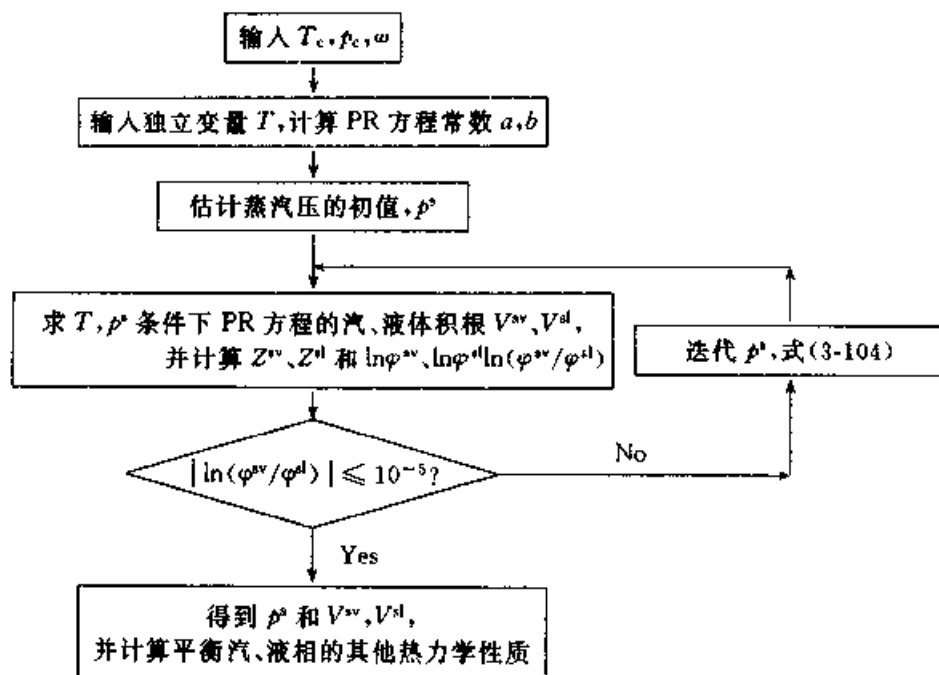


图 3-6 状态方程计算纯物质的蒸汽、饱和热力学性质

进行首轮迭代计算时,要预先估计蒸汽压的初值。为此,采用简单的蒸汽压方程式(2-44)。结合偏心因子的定义 $\omega = -1 - \lg p_r^s|_{T_r=0.7}$ 和临界点的条件 $p^s|_{T=T_c} = p_c$, 确定了式(2-44)的系数后,就能方便地从临界参数和偏心因子估计蒸汽压的初值

$$p^s = p_c \cdot 10^{\frac{7(1+\omega)}{3} \left(1 - \frac{T_r}{T_c}\right)}$$

(该式也能从临界参数估计沸点初值)。

另外,压力 p 的迭代式如何呢?从式(3-99)就能得到 Newton-Raphson 迭代式[参照式(2-81)的根迭代式]

$$p_{(n+1)} = p_{(n)} - \frac{\ln(\varphi^{sv}/\varphi^{sl})_{(n)}}{[\partial \ln(\varphi^{sv}/\varphi^{sl})/\partial p]_{T,(n)}} \quad (3-103)$$

由式(3-82)

$$\left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{RT} - \frac{1}{p}$$

得到式(3-103)中的偏导数

$$\left[\frac{\partial \ln(\varphi^{sv}/\varphi^{sl})}{\partial p}\right]_T = \frac{V^{sv} - V^{sl}}{RT} = \frac{Z^{sv} - Z^{sl}}{p}$$

代入式(3-103)得 p 的迭代式

$$p_{(n+1)} = p_{(n)} \left[1 - \frac{\ln(\varphi^{sv}/\varphi^{sl})_{(n)}}{(Z^{sv} - Z^{sl})_{(n)}}\right] \quad (3-104)$$

式 (3-104) 的右边都是本轮迭代所能得到的值, 由此估计出下一轮迭代的压力值。

例题 3-9 用 PR 状态方程分别计算正丁烷和 CO_2 在 273.15K 时的汽、液饱和和热力学性质 (即 $T \rightarrow p^s, V^{sv}, V^{sl}, \ln \phi^{sv}, \ln \phi^{sl}, \Delta H^{vap}, \Delta S^{vap}$)。用计算软件完成。

解: 纯物质的汽液饱和状态的自由度是 1, 给定了的一个独立变量是 $T=273.15\text{K}$ 。

工作方程: 平衡准则, 式 (3-99) 和 PR 方程, 式 (2-19) 组成的方程组。计算过程见图 3-6。

计算 PR 方程常数, 估计蒸汽压初值, 需要临界温度、临界压力、偏心因子, 查附录 A-1 并列于例表 3-6。

例表 3-6 正丁烷和 CO_2 的临界温度、临界压力、偏心因子

物 质	T_c/K	p_c/MPa	ω
正丁烷	425.18	3.797	0.193
CO_2	304.19	7.381	0.228

启动计算软件后, 输入临界温度、临界压力、偏心因子和独立变量数后, 即可以获得结果。计算的中间变量和结果列在例表 3-7 中, 同时, 也可以用软件的演示功能进行详细的过程演示。

例表 3-7 PR 方程计算正丁烷在 273.15K 时的饱和热力学性质

$T=273.15\text{K}, a=1927554\text{MPa} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}, b=72.42683\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$				
第(n)次迭代	(1)	(2)	...	(n)
p/MPa	0.105077	0.105082	...	0.105083 ^①
$V^{sv}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	20815.75	20811.83	...	20811.43
$V^{sl}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	91.83	91.84	...	91.84
Z^{sv}	0.9630	0.9630	...	0.9630
Z^{sl}	0.004249	0.004250	...	0.004249
$(H-H^g)^{sv}/RT$	-0.09669	-0.09671	...	-0.09676
$(H-H^g)^{sl}/RT$	-9.8919	-9.8914	...	-9.8996
$(S-S_{p_0=p}^g)^{sv}/R$	-0.06025	-0.06026	...	-0.06031
$(S-S_{p_0=p}^g)^{sl}/R$	-9.8557	-9.8550	...	-9.8361
$\ln \phi^{sv}$	-0.03645	-0.03645	...	-0.03645
$\ln \phi^{sl}$	-0.03625	-0.03643	...	-0.03645
$ \ln(\phi^{sv}/\phi^{sl}) $	0.00020	0.00002	...	0.0

① 压力的结果与初值较接近, 主要是其初值的估算式较准确。但即使初值偏离结果较远, 一般也能收敛。

由例表 3-7 的数据, 进一步得到的其他的结果, 如

$$\Delta H^{\text{vap}} = \left[\frac{(H - H^{\text{ig}})^{\text{sv}}}{RT} - \frac{(H - H^{\text{ig}})^{\text{sl}}}{RT} \right] RT$$

$$= (-0.06031 + 9.8996) \times 8.314 \times 273.15 = 22344.72 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta S^{\text{vap}} = \Delta H^{\text{vap}} / T = 81.80 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

也可从 $\Delta S^{\text{vap}} = \left[\frac{(S - S_{p_0=p}^{\text{ig}})^{\text{sv}}}{R} - \frac{(S - S_{p_0=p}^{\text{ig}})^{\text{sl}}}{R} \right] R$ 来计算汽化熵。

同样得到 CO_2 的结果(见例表 3-8)。

例表 3-8 PR 方程计算 CO_2 在 273.15K 时的饱和热力学性质

$T = 273.15\text{K}, a = 426419.3 \text{MPa} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}, b = 26.65612 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	
$p = 3.464 \text{MPa}$	
$V^{\text{sv}} = 452.58 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V^{\text{sl}} = 48.19 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$(H - H^{\text{ig}})^{\text{sv}} / RT = -0.9584$	$(H - H^{\text{ig}})^{\text{sl}} / RT = -5.4873$
$(S - S_{p_0=p}^{\text{ig}})^{\text{sv}} / R = -0.6875$	$(S - S_{p_0=p}^{\text{ig}})^{\text{sl}} / R = -5.2164$
$\ln \phi^{\text{v}} = -0.29097$	$\ln \phi^{\text{l}} = -0.27096$

由此计算的汽化焓和汽化熵分别为

$$\Delta H^{\text{vap}} = \left[\frac{(H - H^{\text{ig}})^{\text{sv}}}{RT} - \frac{(H - H^{\text{ig}})^{\text{sl}}}{RT} \right] RT$$

$$= (-0.9584 + 5.4873) \times 8.314 \times 273.15 = 10284.99 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta S^{\text{vap}} = \Delta H^{\text{vap}} / T = 37.65 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

应该注意:

(1) 与 2.7 的饱和热力学性质计算相比, 本节的计算不但更加严格, 而且只需要一个状态方程模型;

(2) 若是以压力为独立变量来计算沸点, 计算的原理是相似的, 请自行设计过程, 并推导下列沸点的初值估算式

$$T = \frac{T_c}{1 - \frac{31g(p/p_c)}{7(1+\omega)}}$$

和迭代式

$$T_{(n+1)} = T_{(n)} \left[1 + \frac{\ln \left(\frac{\phi^{\text{v}}}{\phi^{\text{l}}} \right)_{(n)}}{\left(\frac{\Delta H^{\text{vap}}}{RT} \right)_{(n)}} \right]$$

(3) 对于其他的状态方程, 如 SRK 和 MH-81 等, 其计算原理是一样的。

(4) 由此可知, 一个能同时适用于汽、液两相的状态方程, 就能计算纯物质的所有的饱和热力学性质, 我们在第 2 章已经知道, 结合 C_p^g 模型, 还能计算性质随温度和压力的变化。所以状态方程在流体物性的研究中有特别重要的意义, 结合一定的混合法则, 状态方程还可以计算非均相混合物的性质 (相平衡、各相的热力学性质)。

(5) 对于混合物, 在单相区, 定组成混合物的性质计算只要虚拟参数, 性质计算同于纯物质。但两相平衡的饱和性质, 能将纯物质饱和性质计算方法推广到混合物吗? 显然是不能的, 因为混合物平衡条件不再是 $G^v = G^l$, 或 $f^v = f^l$, 或 $\varphi^v = \varphi^l$ (而是用偏摩尔吉氏函数)。另外, 平衡的汽、液相组成并不一定相等, 故 $\Delta M^{vp} = M^v - M^l$ 没有意义。

3.12 热力学性质图、表

我们已经能从状态方程 + C_p^g , 计算所有的均相热力学性质, 这是属于解析方法。将热力学性质绘成一定的图和表, 在应用中也很常见, 如附录中就一些重要的热力学性质表和图, 它们除了用于热力学性质的粗略估计外, 还能形象地表示热力学性质的规律和过程进行的路径等。我们在第 2 章讨论的 p - V - T 相图就是重要的热力学性质图之一, 其他在工程中常见的热力学性质图包括:

- (1) 温熵图 (称 T - S 图), 以 T 为纵坐标, S 为横坐标;
- (2) 压焓图 (称为 $\ln p$ - H), 以 $\ln p$ 为纵坐标, H 为横坐标;
- (3) 焓熵图 (称 Mollier 图), 以 H 为纵坐标, S 为横坐标。

T - S 图和 $\ln p$ - H 图在化工和热工中经常使用, Mollier 图在透平的设计中使用较多。本教材中仅介绍 T - S 图和 $\ln p$ - H 图。

例如, 在分析压缩制冷循环时, 循环中的压缩过程常被近似为绝热可逆过程, 是等熵途径。有些膨胀过程也被视为等焓过程 (如绝热节流膨胀, 在第 6 章讨论)。这些过程能较直观地表示在 T - S 图或 $\ln p$ - H 图上。

关于热力学性质表, 我们并不陌生, 在附录 C-1, C-2 和 C-3 中就是水的热力学性质表, 其中 C-1 是饱和汽、液相性质, 由此可以任何一个给定的强度性质, 查到其他饱和热力学性质; C-2 和 C-3 分别是过热蒸汽和过冷液体的单相性质, 由此可以根据两相强度性质, 查到其他的热力学性质。

3.12.1 T - S 图和 $\ln p$ - H 图的一般形式

T - S 和 $\ln p$ - H 图的一般形式如图 3-7 所示。

图 3-7 所示的热力学性质图包括了汽、液、固三个相区, 我们主要介绍流体 (汽+液) 区。

在 T - S 图和 $\ln p$ - H 图中, 标出了单相区 (标以 G、V、L、S) 和两相共

存区 (S/L、V/L、S/V, 但两相区的形状有所不同)。C 点是临界点, 由饱和液体线 AC, 饱和蒸汽线 BC 围成的区域则是汽液共存区。由于成平衡的液体和蒸汽 (即饱和汽、液体相) 是等温等压的, 故两相区内水平线与饱和汽、液相线的交点互成汽液平衡。线段 B-A-D 是汽-液-固三相平衡线。

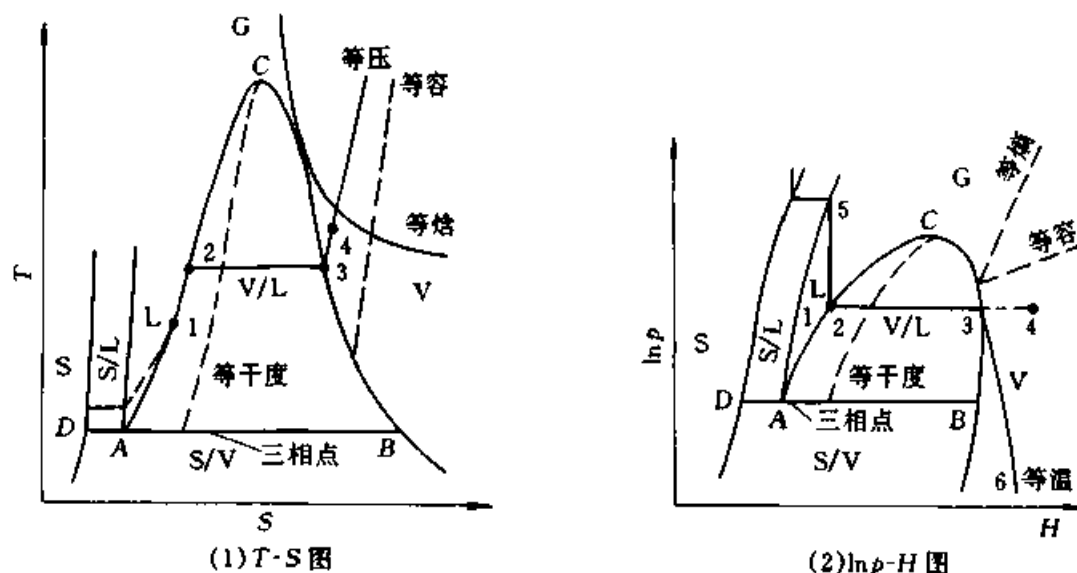


图 3-7 热力学性质图

汽、液共存区内的任一点可以视为是该点所对应的饱和蒸汽与饱和液体的混合物 (也称为湿蒸汽), 其摩尔性质 M ($M=V, U, H, S, A, G, C_v, C_p, \dots$) 可以从相应的饱和蒸汽性质 M^v 与饱和液体的性质 M^l 计算得到

$$M = M^l(1-x) + M^v x \quad (3-105)$$

其中, x 是饱和蒸汽在湿蒸汽中所占的分数, 称为干度 (或品质)。若 M 分别是摩尔性质, 或质量容量性质, 则 x 分别就是摩尔干度, 或质量干度。

另外, T - S 图和 $\ln p$ - H 图中的等变量线也很重要。在 T - S 图中, 如标有 1-2-3-4 的等压线, 等焓线, 等容线和等干度线, 特别是等压线和等焓线是很重要的, 如 T - S 图中的进行任一个可逆过程, 其可逆热 Q 等于该过程下方与 S 轴所围成的面积, 因为, $Q_{rev} = \int \delta Q_{rev} = \int T dS$ 。又如, 等压过程 1-2-3-4 的热效应 Q_p 就是 4 点与 1 点的焓差 ($H_4 - H_1$), 又因为 $[dH = TdS]_p$, 所以, 其数值也等于 T - S 图中 1-2-3-4 曲线下方的面积。

在 $\ln p$ - H 图上, 也有重要的等变量线, 如标有 5-2-3-6 的等温线, 等熵线, 等容线和等干度线。其中的等熵线和等温线也很重要。

3.12.2 热力学性质图、表的制作原理

从热力学图、表中所包含的内容看, 制作图需要用到两类数据,

(1) 气 (汽)、液单相区和汽液两相共存区的 p - V - T 数据;

(2) 气(汽)、液单相区和汽液两相共存区的 H 和 S 数据。

单相区的 p - V - T 数据和 H 和 S 数据可以选择合适的状态方程和 C_p^g 模型来计算, 但汽液两相区性质的计算, 需要由状态方程和汽液平衡准则结合才能完成(在第 5 章讨论)。

由于我们不知道焓、熵的绝对值, 必须指定某一参考态(令该点的焓, 熵值为零)后, 才能得到相对于参考态的焓, 熵值。如果指定 (T_0, p_0) 状态为参考态, 则 $H(T_0, p_0)=0, S(T_0, p_0)=0$

任意状态的焓和熵可以这样来计算, 如

$$\begin{aligned} H(T, p) &= H(T, p) - H(T_0, p_0) \\ &= [H(T, p) - H^g(T)] + [H(T_0, p_0) - H^g(T_0)] \\ &\quad + [H^g(T) - H^g(T_0)] \end{aligned} \quad (3-106)$$

$$\begin{aligned} S(T, p) &= S(T, p) - S(T_0, p_0) \\ &= [S(T, p) - S^g(T, p)] + [S(T_0, p_0) - S^g(T_0, p_0)] \\ &\quad + [S^g(T, p) - S^g(T_0, p_0)] \end{aligned} \quad (3-107)$$

在式(3-106)和式(3-107)中, $[H(T, p) - H^g(T)]$ 、 $[H(T_0, p_0) - H^g(T_0)]$ 和 $[S(T, p) - S^g(T, p)]$ 、 $[S(T_0, p_0) - S^g(T_0, p_0)]$ 分别是偏离焓和偏离熵, 我们已经掌握它们的计算方法; 而 $[H^g(T) - H^g(T_0)]$ 和 $[S^g(T_0, p_0) - S^g(T_0, p_0)]$ 是理想气体状态的焓, 熵的变化, 由理想气体的性质和热容 C_p^g 就能计算。这样可以能用式(3-106)和式(3-107)得到任意状态的焓, 熵的数据了。

一定 T 和 x 下的两相共存区的性质, 可以根据式(3-105)来计算。

用以上的方法, 原则上我们能制作热力学性质图(也能制作表格)。但是实际的热力学性质图表的制作中还涉及到一些技巧。如方程的选择, 各种热力学性质一致性的检验等, 这些实际问题不在此详细讨论了。对于我们来说, 最重要的是掌握计算原理和能应用现有的图表。

在附录 D-1、D-2 和 D-3 中, 分别给出了 R12(CCl_2F_2)、R22(CHClF_2)和 NH_3 的 $\ln p$ - H 图, 供查用。

例题 3-10 已知 50°C 时测得某湿水蒸汽的质量体积为 $1000\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 问其压力多大? 单位质量的热力学能、焓、熵、吉氏函数和亥氏函数各是多少?

解: 从附表 C-1 查得 50°C 时水的饱和蒸汽的性质如例表 3-9。

由于是湿蒸汽, 其压力就是系统温度下的饱和蒸汽压。

将式(3-105)用于摩尔体积

$$V = V^{\text{sl}}(1-x) + V^{\text{sv}}x$$

可得到干度

$$x = \frac{V - V^{\text{sl}}}{V^{\text{sv}} - V^{\text{sl}}} = \frac{1000 - 1.0121}{12032 - 1.0121} = 0.0803$$

进而得

$$U = U^{\text{sl}}(1-x) + U^{\text{sv}}x = 209.32 \times 0.91697 + 2443.5 \times 0.08303 \\ = 394.82 (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$$

$$H = H^{\text{sl}}(1-x) + H^{\text{sv}}x = 209.33 \times 0.91697 + 2592.2 \times 0.08303 \\ = 407.18 (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$$

$$S = S^{\text{sl}}(1-x) + S^{\text{sv}}x = 0.7038 \times 0.91697 + 8.0763 \times 0.08303 \\ = 1.3159 (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

例表 3-9 50°C 时水的饱和汽、液相性质

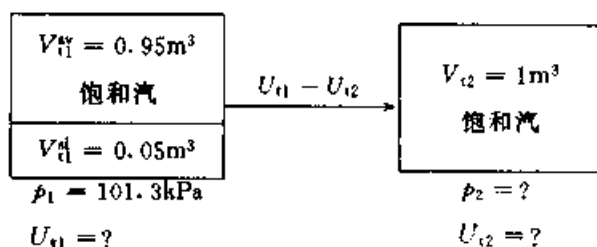
性质 M	饱和液相, M^{sl}	饱和汽相, M^{sv}
P°/MPa	0.01235	
$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	1.0121	12032
$U/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	209.32	2443.5
$H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	209.33	2382.7
$S/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	0.7038	8.0763

再由定义,式(3-9)和式(3-10)得

$$A = U - TS = 394.82 - 323.15 \times 1.3159 = -30.413 (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$$

$$G = H - TS = 407.18 - 323.15 \times 1.3159 = -18.053 (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$$

例题 3-11 刚性容器的体积为 1m^3 , 内存有 0.05m^3 的饱和水及 0.95m^3 的饱和水蒸汽, 压力是 0.1013MPa 。问至少需要加多少热量才能使容器中的水完全汽化? 此时容器的压力多大?



例图 3-3 刚性容器的加热变化过程

解: 本题是封闭系统经过一个等容汽化过程(如例图 3-3 所示)。

因为, $W=0$, 由热力学第一定律式(3-1), 得

$$Q = \Delta U_1 = U_2 - U_1 \text{ (本例题中的下标 1, 2 分别表示初态, 终态)}$$

对于初态, 汽、液相分别是饱和水蒸汽、饱和液体水, 由 $p_1 = 101.3\text{kPa}$ 查附录 C-1 得到有关的性质是

$$V_1^{\text{sl}} = 1.0435\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}; V_1^{\text{sv}} = 1673\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

$$U_1^{\text{sl}} = 418.94\text{J} \cdot \text{g}^{-1}; U_1^{\text{sv}} = 2506.5\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$$

分别可以得到初态的汽相和液相的质量

$$m_1^{sv} = \frac{V_{u1}^{sv}}{V_1^{sv}} = \frac{0.95 \times 10^6}{1673} = 567.84(\text{g})$$

和

$$m_1^{sl} = \frac{V_{u1}^{sl}}{V_1^{sl}} = \frac{0.05 \times 10^6}{1.0435} = 47915.67(\text{g})$$

$$m_{u1} = m_1^{sv} + m_1^{sl} = 48483.51(\text{g})$$

$$U_{u1} = m_1^{sv} U_1^{sv} + m_1^{sl} U_1^{sl} = 567.84 \times 2506.5 + 47915.67 \times 418.94 = 2.1497 \times 10^7 (\text{J})$$

对于终态, $m_{u2} = m_{u1} = 48483.51\text{g}$, 总体积已知, 由于液相已完全汽化, 而且, 在刚刚汽化完时需要的加热量最小, 终态是饱和蒸汽, 其质量体积可以计算出来

$$V_2^{sv} = \frac{V_{u2}}{m_{u2}} = \frac{1000000}{48483.51} = 20.63(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$$

质量体积是一个强度性质, 由此可以再查附录 C-1 得到

$$p_2^s = 89.5 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$U_2^{sv} = 2560.9 \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$$

终态的压力就是饱和蒸汽压, 终态的总热力学能是

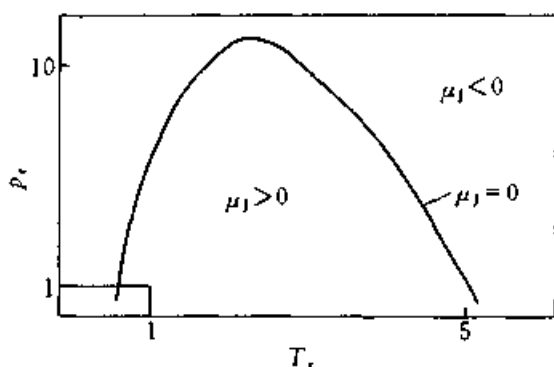
$$U_{u2} = m_{u2} U_2^{sv} = 48483.51 \times 2560.9 = 1.2416 \times 10^8 (\text{J})$$

需要的最小热量是

$$Q = \Delta U_1 = U_{u2} - U_{u1} = (12.416 - 2.1497) \times 10^7 = 1.0266 \times 10^8 (\text{J})$$

例题 3-12 将 1MPa , 75°C 的 R22 通过下列两个途径降压到 0.2MPa 。将过程定性地表示在 T - S 图上; 试查 $\ln p$ - H 图确定终态的温度; (a) 绝热节流膨胀; (b) 绝热可逆膨胀。若该两个过程在封闭系统中进行, 试计算系统对外所作的功分别是多少?

解: 这两个过程可以定性地表示在例图 3-4 的 T - S 图上。



例图 3-4 T - S 图上的等焓膨胀和等熵膨胀

在例图 3-4 中, 1-2 和 3-4 是两条等压线, 而 A-C 是等焓线, A-B 是等熵线, 若 A 是初态, 绝热节流膨胀 (即等焓过程) 的终点是 C, 而绝热可逆膨胀 (即等熵过程) 的终点是 B。从 T - S 图可知, 在初、终态的压力相同的条件下, 等熵膨胀的终态温度较等焓膨胀的终态温度更低, 即 $T_S < T_H$ 。这一结论可从下列的定量计算得到证实。

查附录 D-2 的 $\ln p$ - H 图, 知其初态的焓和熵分别是

$$H_1 \approx 455 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}, S_1 \approx 1.85 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

(a) 绝热节流膨胀是等焓过程, 其终态是

$$H_2 = H_1 \approx 455 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}, p_2 = 0.2 \text{ MPa}$$

由此从 $\ln p-H$ 上确定终态的温度是

$$T_H \approx 65^\circ\text{C}$$

(b) 绝热可逆膨胀是等熵过程, 其终态是

$$S_2 = S_1 \approx 1.85 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ 和 } p_2 = 0.2 \text{ MPa}$$

由此从 $\ln p-H$ 上确定终态的温度是

$$T_S \approx -4^\circ\text{C}$$

封闭系统绝热过程所作的膨胀功为

$$W = -\Delta U = -[\Delta H - \Delta(pV)] = p_2 V_2 - p_1 V_1 - H_2 + H_1$$

初态的 $p_1 = 1 \text{ MPa}$, $H_1 = 455 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 并查 $\ln p-H$ 可以得 $V_1 \approx 0.032 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

终态的有关性质是: (a) 绝热节流膨胀, $p_2 = 0.2 \text{ MPa}$, 并查 $\ln p-H$ 可以得 $V_2 \approx 0.18 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 又 $H_2 = 455 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 故

$$W \approx 0.2 \times 10^6 \times 0.18 - 1 \times 10^6 \times 0.032 = 4000 \text{ (J} \cdot \text{kg}^{-1})$$

(b) 绝热可逆膨胀, $p_2 = 0.2 \text{ MPa}$, 并查 $\ln p-H$ 可以得 $V_2 \approx 0.14 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 又 $H_2 = 410 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 故

$$W \approx 0.2 \times 10^6 \times 0.14 - 1 \times 10^6 \times 0.032 - 410 \times 10^3 + 455 \times 10^3 = 49000 \text{ (J} \cdot \text{kg}^{-1})$$

比较结果, 可以得到如下结论 (具有一定的普遍性)

过 程	降温能力 (在 $\mu_j > 0$ 的区域)	作功能力
绝热节流膨胀	较小	较小
绝热可逆膨胀	较大	较大

请思考: 如何用 PR 方程来完成该题的计算? 列出有关公式, 画出计算框图。

习 题

一、是否题

1. 热力学基本关系式 $dH = TdS + Vdp$ 只适用于可逆过程。
2. 当压力趋于零时, $M(T, p) - M^s(T, p) \equiv 0$ (M 是摩尔容量性质)。
3. 纯物质逸度的完整定义是, 在等温条件下, $dG = RTd\ln f$ 。
4. 当 $p \rightarrow 0$ 时, $f/p \rightarrow \infty$ 。
5. 因为 $\ln \varphi = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(V - \frac{RT}{p} \right) dp$, 当 $p \rightarrow 0$ 时, $\varphi = 1$, 所以, $V - \frac{RT}{p} = 0$ 。

6. 吉氏函数与逸度系数的关系是 $G(T, p) - G^s(T, p=1) = RT \ln \phi$.

7. 由于偏离函数是两个等温状态的性质之差, 故不可能用偏离函数来计算性质随着温度的变化。

二、选择题

1. 对于一均相系统, $T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v$ 等于

A. 0 B. C_p/C_v C. R D. $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

2. 一气体符合 $P = RT/(V-b)$ 的状态方程从 V_1 等温可逆膨胀至 V_2 , 则系统的 ΔS 为

A. $RT \ln \frac{V_2-b}{V_1-b}$ B. 0 C. $R \ln \frac{V_2-b}{V_1-b}$ D. $R \ln \frac{V_2}{V_1}$

3. 吉氏函数变化与 p - V - T 关系为 $G^s(T, p) - G^s = RT \ln p$, 则 G^s 的状态应该为

A. T 和 p 下纯理想气体 B. T 和零压的纯理想气体 C. T 和单位压力的纯理想气体

三、填空题

1. 状态方程 $p(V-b) = RT$ 的偏离焓和偏离熵分别是 _____ 和 _____; 若要计算 $H(T_2, p_2) - H(T_1, p_1)$ 和 $S(T_2, p_2) - S(T_1, p_1)$ 还需要什么性质? _____, 其计算式分别是 $H(T_2, p_2) - H(T_1, p_1) =$ _____ 和 $S(T_2, p_2) - S(T_1, p_1) =$ _____。

2. 对于混合物系统, 偏离函数中参考态是 _____。

四、计算题

1. 试计算液态水从 2.5MPa 和 20°C 变化到 30MPa 和 300°C 的焓变化和熵变化, 既可查水的性质表, 也可以用状态方程计算。

2. (a) 分别用 PR 方程和三参数对应态原理计算, 312K 的丙烷饱和蒸汽的逸度 (参考答案 1.06MPa); (b) 分别用 PR 方程和三参数对应态原理计算 312K, 7MPa 丙烷的逸度; (c) 从饱和汽相的逸度计算 312K, 7MPa 丙烷的逸度, 设在 1~7MPa 的压力范围内液体丙烷的比容为 $2.06 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 且为常数。

3. 试由饱和和液体水的性质估算 (a) 100°C, 2.5MPa 和 (b) 100°C, 20MPa 下水的焓和熵, 已知 100°C 下水的有关性质如下

$$p^s = 0.101325 \text{ MPa}, H^s = 419.04 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}, S^s = 1.3069 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, V^s = 1.0435 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}, \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \approx \left(\frac{dV^s}{dT} \right) = 0.0008 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

4. 压力是 3MPa 的饱和蒸汽置于 1000 cm^3 的容器中, 需要导出多少热量方可使一半的蒸汽冷凝 (可忽视液体水的体积)?

5. 在一 0.3 m^3 的刚性容器中贮有 $1.554 \times 10^6 \text{ Pa}$ 的饱和水蒸汽, 欲使其中 25% 的蒸汽冷凝, 问应该移出多少热量? 最终的压力多大?

五、图示题

1. 将下列纯物质经历的过程表示在 p - V , $\ln p$ - H , T - S 图上:

(a) 过热蒸汽等温冷凝为过冷液体;

(b) 过冷液体等压加热成过热蒸汽;

(c) 饱和蒸汽可逆绝热膨胀;

- (d) 饱和液体恒容加热;
 (e) 在临界点进行的恒温膨胀。

六、证明题

1. 证明 $\left[\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right) \right]_p = -\frac{\Delta H}{T_2}$

2. 若定义压缩系数和膨胀系数分别为, $\kappa = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 和 $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, 试证明 $\left(\frac{\partial \beta}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_p = 0$; 对于通常状态下的液体, κ 和 β 都是 T 和 p 的弱函数, 在 T, p 变化范围不是很大的条件, 可以近似处理成常数。证明液体从 (T_1, p_1) 变化到 (T_2, p_2) 过程中, 其体积从 V_1 变化到 V_2 。则

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = \beta(T_2 - T_1) - \kappa(p_2 - p_1)。$$

3. 试证明 $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -\mu_1 C_p$, 并说明 $\mu_1^s = 0$ 。

4. 证明状态方程 $p(V-b) = RT$ 表达的流体: (a) C_p 与压力无关; (b) 在一个等焓变化过程中, 温度是随压力的下降而上升。

5. 证明 RK 方程的偏离性质有

$$\frac{H(T, p) - H^s(T)}{RT} = Z - 1 - \frac{1.5a}{bRT^{1.5}} \ln \frac{V+b}{V}$$

$$\frac{S(T, p) - S^s(T, p)}{R} = \ln \frac{(V-b)p}{RT} - \frac{0.5a}{bRT^{1.5}} \ln \frac{V+b}{V}$$

参 考 文 献

- [1] Lewis N. G., Randall M., "Thermodynamics and Free Enrgy of Chemical Substances"(1922)
 [2] 朱自强, 徐汛合编, 化工热力学, (第二版), 北京: 化学工业出版社, 1996, 45~48

第4章 均相敞开系统热力学及相平衡准则

4.1 引言

第3章的研究对象是均相封闭系统，由此可以解决均相纯物质或均相定组成混合物的物性计算问题。非均相系统由两个或两个以上的均相系统组成，在达到相平衡状态之前，其中的每个相都是均相敞开系统，通过相之间的物质和能量传递，才能使系统达到平衡。所以，均相敞开系统的热力学关系，不仅描述了系统性质随状态、组成变化，而且也是研究相平衡的基础。在相平衡状态下，非均相系统中的各相之间的物质和能量传递达到动态平衡，各相的温度、压力和组成都不再发生变化，故可以视为均相封闭系统，其物性计算问题我们已经掌握。所以，确定非均相系统相平衡十分重要。

另外，从热力学原理上来看均相混合物性质的计算，应该有两种方法：一是将混合物作为均相封闭系统（即定组成混合物），这种方法已经在第3章中介绍；二是将混合物看作是均相敞开系统（即变组成混合物），得到混合物性质随着组成的变化关系。理论上讲两种方法得到的结果是等价的，但实际应用中则有所不同，前者所有的模型一般是状态方程，适用于汽、液相，表达了混合物性质随着温度、压力和组成的变化；而后者所用的模型一般是一个液体溶液模型（本章将讨论），适用于液相，常表示等温、等压条件下的性质随组成的变化，后者正是本章将要解决的问题。

本章的主要内容有：

- (1) 敞开系统的热力学关系式及化学势；
- (2) 相平衡准则和相律；
- (3) 偏摩尔性质与摩尔性质间的关系；
- (4) Gibbs-Duhem 方程；
- (5) 混合过程性质变化；
- (6) 混合物中组分逸度及其计算方法；
- (7) 理想溶液，超额性质与活度系数。

首先，值得强调一下符号问题。我们在讨论均相封闭系统的热力学关系时，用大写字母表示摩尔性质 M ($M=U, H, S, A, G, C_p, C_v$ 等)，但是它们也可以用总性质 (M_t) 来表达，其结果是一样的。以热力学能为例说明，如摩尔热力学能可表示为 $U=U(S, V)$ ，其微分式是

$$dU = TdS - pdV \quad (3-7)$$

对含有 n 摩尔物质的均相封闭系统, n 是一常数, 式(3-7)等价于

$$d(nU) = Td(nS) - pd(nV) \quad (4-1)$$

若用带有下标“t”的大写字母表示总容量性质, 如 $U_t = nU$, $S_t = nS$ 和 $V_t = nV$ 等, 故式(4-1)等价于

$$dU_t = TdS_t - pdV_t \quad (4-2)$$

并由此可得到

$$\left(\frac{\partial U_t}{\partial S_t}\right)_{V_t} = T \text{ 和 } \left(\frac{\partial U_t}{\partial V_t}\right)_{S_t} = -p \quad (4-3)$$

和总热力学的表示式

$$U_t = U_t(S_t, V_t) \text{ ①} \quad (4-4)$$

比较 $U = U(S, V)$ 和式(4-4)、式(3-7)和式(4-2)知, 均相封闭系统中, 总容量性质(M_t)与摩尔性质(M)只有形式上的差别, 在公式中可以相互统一转换。但这种互换性在敞开系统中是不成立的, 因这时 $M_t/M = n$ 已不是一个常数。

4.2 均相敞开系统的热力学关系

对于含有 N 个组分的均相敞开系统, 系统的总热力学能, 除参考式(4-4)外, 还应考虑各组分的量, 所以

$$U_t = U_t(S_t, V_t, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (4-5)$$

写成全微分形式

$$dU_t = \left(\frac{\partial U_t}{\partial S_t}\right)_{V_t, \{n\}} dS_t + \left(\frac{\partial U_t}{\partial V_t}\right)_{S_t, \{n\}} dV_t + \sum_i^N \left(\frac{\partial U_t}{\partial n_i}\right)_{S_t, V_t, \{n\}_{\neq i}} dn_i \quad (4-6)$$

这里, $\{n\} = \{n_1, n_2, \dots, n_N\}$ 系指所有组分的摩尔数, 而 $\{n\}_{\neq i} = \{n_1, n_2, \dots, n_{i-1}, n_{i+1}, \dots, n_N\}$ 系指除 i 组分之外的所有组分的摩尔数。

由于均相敞开系统的 $(\partial U_t / \partial S_t)_{V_t, \{n\}}$ 等于均相封闭系统的 $(\partial U_t / \partial S_t)_{V_t}$ (因为组成恒定), 由式(4-3)得

$$\left(\frac{\partial U_t}{\partial S_t}\right)_{V_t, \{n\}} = T \quad (4-7)$$

同样有

$$\left(\frac{\partial U_t}{\partial V_t}\right)_{S_t, \{n\}} = -p \quad (4-8)$$

① 该公式与相律规定的“定组成混合物的自由度是2”不矛盾。因为 $S_t/S = V_t/V = U_t/U = n$ (常数), S_t 和 V_t 一定, 等价于指定了两个强度性质 S 和 V , 故强度性质 U 也确定, 从而 U_t 也确定了。

将式(4-7)和式(4-8)代入式(4-6)

$$dU_i = TdS_i - p dV_i + \sum_i^N \left(\frac{\partial U_i}{\partial n_i} \right)_{S_i, V_i, \{n\}_{\neq i}} dn_i \quad (4-9)$$

式(4-9)是均相敞开系统的热力学基本关系式之一,其中的偏导数 $(\partial U_i / \partial n_i)_{S_i, V_i, \{n\}_{\neq i}}$ 称为化学势,并表示为

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U_i}{\partial n_i} \right)_{S_i, V_i, \{n\}_{\neq i}} \quad (4-10)$$

由 H, A, G 的定义,能方便地得到均相敞开系统的其他热力学基本关系式

$$dH_i = TdS_i + V_i dp + \sum_i^N \left(\frac{\partial H_i}{\partial n_i} \right)_{S_i, p, \{n\}_{\neq i}} dn_i \quad (4-11)$$

$$dA_i = -S_i dT - p dV_i + \sum_i^N \left(\frac{\partial A_i}{\partial n_i} \right)_{T, V_i, \{n\}_{\neq i}} dn_i \quad (4-12)$$

$$dG_i = -S_i dT + V_i dp + \sum_i^N \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\}_{\neq i}} dn_i \quad (4-13)$$

在式(4-9)和式(4-11)~式(4-13)中,几个总性质关于组分摩尔数的偏导数实际上都相等,都称为化学势,即

$$\left(\frac{\partial U_i}{\partial n_i} \right)_{S_i, V_i, \{n\}_{\neq i}} = \left(\frac{\partial H_i}{\partial n_i} \right)_{S_i, p, \{n\}_{\neq i}} = \left(\frac{\partial A_i}{\partial n_i} \right)_{T, V_i, \{n\}_{\neq i}} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\}_{\neq i}} = \mu_i \quad (4-14)$$

式(4-14)中的第一个等式可以这样来证明,对定义式 $H_i = U_i + pV_i$ 全微分得

$$dH_i = dU_i + p dV_i + V_i dp \quad (4-15)$$

将式(4-9)和式(4-11)代入式(4-15),并经整理后得

$$\sum_i^N \left(\frac{\partial H_i}{\partial n_i} \right)_{S_i, p, \{n\}_{\neq i}} dn_i = \sum_i^N \left(\frac{\partial U_i}{\partial n_i} \right)_{S_i, V_i, \{n\}_{\neq i}} dn_i$$

或

$$\sum_i^N \left[\left(\frac{\partial H_i}{\partial n_i} \right)_{S_i, p, \{n\}_{\neq i}} - \left(\frac{\partial U_i}{\partial n_i} \right)_{S_i, V_i, \{n\}_{\neq i}} \right] dn_i = 0$$

敞开系统中的 dn_i 是一个不恒等于零,变量 $\{n\}$ 是相互独立的,所以有

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial n_i} \right)_{S_i, p, \{n\}_{\neq i}} = \left(\frac{\partial U_i}{\partial n_i} \right)_{S_i, V_i, \{n\}_{\neq i}} \quad (4-16)$$

式(4-14)中的其他部分也能用类似的方法证明。

均相敞开系统的热力学基本关系表达了系统与环境之间的能量和物质传递规律,特别是化学势表达了不同条件下热力学性质随组成的变化,在描述

相平衡中特别有意义。

4.3 相平衡准则

非均相封闭系统是由若干个均相敞开系统组成，当系统未达到相平衡状态时，各敞开系统之间进行着物质和能量的传递；当系统达到相平衡状态时，各敞开系统间的物质和能量的传递达到动态平衡，此时，任何一个相都可以认为是均相封闭系统（见图 4-1），第 3 章讨论的均相热力学关系就能适用于各相。显然，表达均相敞开系统能量和物质传递的热力学基本关系，式（4-9）和式（4-11）～式（4-13），是研究相平衡基础。

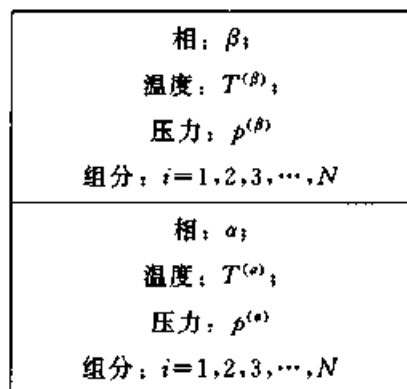


图 4-1 α - β 相平衡系统

相平衡的准则可以由均相敞开系统的热力学关系来推导。对如图 4-1 所示的非均相封闭系统，若含有 α, β 两个相和 N 组分。我们知道，在达到相平衡条件时，系统总的熵变化，体积变化，热力学能变化和各组分的总摩尔数的变化都应等于零，即

$$dS_t = dS_t^{(\alpha)} + dS_t^{(\beta)} = 0 \quad (4-17)$$

$$dV_t = dV_t^{(\alpha)} + dV_t^{(\beta)} = 0 \quad (4-18)$$

$$dn_i = dn_i^{(\alpha)} + dn_i^{(\beta)} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (4-19)$$

并重排为

$$dS_t^{(\alpha)} = -dS_t^{(\beta)} \quad (4-20)$$

$$dV_t^{(\alpha)} = -dV_t^{(\beta)} \quad (4-21)$$

$$dn_i^{(\alpha)} = -dn_i^{(\beta)} \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (4-22)$$

将式(4-9)分别应用于系统中的 α, β 相，再进行加和，得到的总热力学能变化如下

$$\begin{aligned}
 dU_t &= [T^{(\alpha)} dS_t^{(\alpha)} + T^{(\beta)} dS_t^{(\beta)}] - [p^{(\alpha)} dV_t^{(\alpha)} + p^{(\beta)} dV_t^{(\beta)}] \\
 &\quad + \sum_i^N [\mu_i^{(\alpha)} dn_i^{(\alpha)} + \mu_i^{(\beta)} dn_i^{(\beta)}]
 \end{aligned} \quad (4-23)$$

将式(4-20)～式(4-22)代入式(4-23)，得

$$dU_t = [T^{(\alpha)} - T^{(\beta)}] dS_t^{(\alpha)} - [p^{(\alpha)} - p^{(\beta)}] dV_t^{(\alpha)} + \sum_i^N [\mu_i^{(\alpha)} - \mu_i^{(\beta)}] dn_i^{(\alpha)} \quad (4-24)$$

对于敞开系统 α , $dS_t^{(\alpha)}$, $dV_t^{(\alpha)}$, $dn_i^{(\alpha)}$ ($i=1, 2, \dots, N$) 不仅相互独立，而且不恒等于零。注意到 $dU_t=0$ ，由线性无关定律知，式(4-24)的右边所有项的系数

必须同时等于零,所以

$$T^{(\alpha)} = T^{(\beta)} \quad (4-25)$$

$$p^{(\alpha)} = p^{(\beta)} \quad (4-26)$$

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} (i=1, 2, \dots, N) \quad (4-27)$$

式(4-25)~式(4-27)构成了相平衡的准则——互成平衡的两相中的温度、压力和任一组分的化学势相等。

将以上结论推广到一般情况,如对含有 N 个组分和 M 个相的非均相混合物,式(4-25)~式(4-27)的平衡准则可以写成如下更一般的形式

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(M)} \quad (4-28)$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} = \dots = p^{(M)} \quad (4-29)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(M)} (i=1, 2, \dots, N) \quad (4-30)$$

非均相系统的平衡准则是根据平衡准则确定的,由于在计算相平衡时默认各相的温度和压力相同,故平衡状态主要是根据式(4-30)来计算的。 μ_i 是一个均相敞开系统的性质,所以,与 μ_i 有关的一类偏摩尔性质对相平衡计算很重要。

4.4 非均相平衡系统的相律

Gibbs 应用式(4-28)~式(4-30)的相平衡准则,导出了著名的相律。相律的作用是给出平衡系统的独立变量的数目,即确定系统所需要的强度性质的数目。独立变量的个数也称为自由度。

我们已经指出,一个非均相封闭系统,可以视作由若干个均相敞开系统组成。对于一个含有 N 组分的均相敞开系统,可以用 T , p 和组成 x_1, x_2, \dots, x_{N-1} 这些基本的强度性质来确定系统,它们共有 $2+N-1=N+1$ 个。对于 M 个相和 N 个组分组成的非均相系统,确定系统需要强度性质的总变量数 $=M(N+1)$ 个。当该非均相封闭系统达到平衡时,要受到式(4-28)~式(4-30)平衡准则的制约,平衡准则的方程数目为:式(4-28)中的 $M-1$ 个,式(4-29)中的 $M-1$ 个,式(4-30)中的 $N(M-1)$ 个,即总方程数 $=(N+2)(M-1)$,所以,系统的自由度 F 为

$$F = \text{总变量数} - \text{总方程数} = M(N+1) - (N+2)(M-1)$$

或

$$F = N - M + 2 \quad (4-31)$$

应该注意,相律所给出的自由度是确定平衡状态下的单位质量(或单位摩尔)系统所需要的独立变量数目。例如,二元两相系统的自由度为 2,是指:(1)不考虑系统大小;(2)在平衡状态下需要指定两个独立变量才能将系统确定下来。

另外,若系统中还存在其他的约束条件(如化学反应平衡等),则要从自由度中减去约束条件数目。

4.5 偏摩尔性质

敞开系统的热力学基本关系表达了其与环境之间的能量和物质的传递规律,除了可以推导出相平衡的准则之外,化学势还表达了不同条件下组成对系统性质的影响。在式(4-14)中的四个化学势中,以 $T, p, \{n\}_{\neq i}$ 不变条件下的化学势 $(\partial G_i / \partial n_i)_{T, p, \{n\}_{\neq i}}$ 最有意义,称为偏摩尔吉氏函数,用 \bar{G}_i 表示。

为了考虑其他性质随组成的变化,人们将在 $T, p, \{n\}_{\neq i}$ 一定条件下,总容量性质 (M_i) 对于 i 组分摩尔数 (n_i) 的偏导数统称为偏摩尔性质,即

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M_i}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\}_{\neq i}} \quad (M = V, U, H, S, A, G, C_v, C_p, \dots) \quad (4-32)$$

偏摩尔性质的含意是指,在保持 T, p 和 $\{n\}_{\neq i}$ 不变的条件下,在系统中加入极少量的 i 组分 dn_i ,引起系统的某一容量性质的变化。

如在常温、常压条件下, $x_1=0.3, x_2=0.7$ 的甲醇(1)-水(2)组成混合物中,加入 0.1mol 水,测得混合物体积增加了 1.78cm^3 。此时水的偏摩尔性质为

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V_1}{\partial n_2} \right)_{T, p, n_1} \approx \left(\frac{\Delta V_1}{\Delta n_2} \right)_{T, p, n_1} = \frac{1.78}{0.1} = 17.8 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

已知同样条件下的水的摩尔体积为 $V_2=18.1\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,与偏摩尔体积之差是 $18.1-17.8=0.3\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,对于 0.1mol 的水,体积差是 0.03cm^3 。

偏摩尔性质对分析一定温度和压力下的混合物摩尔性质与组成的关系十分有用。偏摩尔性质的概念也是推导许多热力学关系式的基础。

由式(4-14)知,偏摩尔吉氏函数就是一种化学势

$$\bar{G}_i = \mu_i \quad (4-33)$$

所以,化学势相等的相平衡准则,式(4-30),也可以用偏摩尔吉氏函数表示为

$$\bar{G}_i^{(1)} = \bar{G}_i^{(2)} = \dots = \bar{G}_i^{(M)} \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (4-34)$$

在本教材中,更普遍地采用偏摩尔吉氏函数而不是化学势(但少数内容,如第7章中的电解质溶液等,为了更符合习惯,也采用化学势的概念)。

4.6 摩尔性质和偏摩尔性质之间的关系

均相混合物的摩尔性质与组成的关系是人们感兴趣的。在第3章中,我们从均相封闭系统的角度得到了定组成混合物的摩尔性质与组成的关系,这种关系最终是通过模型(状态方程和混合法则)才确定的。

其实,混合物的性质也可以看作为均相敞开系统,偏摩尔性质反映了物质传递(系统组成)对系统性质的影响,故从偏摩尔性质也能得到偏摩尔性质与组成的关系,即是摩尔性质与偏摩尔性质之间的关系。

首先,偏摩尔性质与摩尔性质表现在热力学关系式形式上的相似性。如表 4-1 中列出了部分对应关系式。

表 4-1 摩尔性质关系式与偏摩尔性质关系式

摩尔性质关系式	偏摩尔性质关系式	摩尔性质关系式	偏摩尔性质关系式
$H=U+pV$	$\bar{H}_i=\bar{U}_i+p\bar{V}_i$	$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$	$\left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial p}\right)_T=\bar{V}_i-T\left(\frac{\partial \bar{V}_i}{\partial T}\right)_p$
$A=U-TS$	$\bar{A}_i=\bar{U}_i-T\bar{S}_i$	$C_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$	$\bar{C}_{p,i}=\left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T}\right)_p$
$G=H-TS$	$\bar{G}_i=\bar{H}_i-T\bar{S}_i$		
	

表 4-1 中的偏摩尔性质关系式很容易由其定义推导出来。

4.6.1 用偏摩尔性质表达摩尔性质

设一均相混合物的各组分的摩尔数分别是 n_1, n_2, \dots, n_N , 在 T, p 一定的条件下, 系统的某一总容量性质可以表示成

$$M_t = M_t(n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (4-35)$$

总容量性质具有这样一种特性,若各组分的量同时增加一倍,则总容量性质也增加一倍。一般地,若各组分的摩尔数同时增加 λ 倍,则总容量性质也会增加 λ 倍,数学上可以表示为

$$\lambda M_t = M_t(\lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_N)$$

具有这一性质的函数 $M_t(n_1, n_2, \dots, n_N)$ 是数学上一次齐次函数。在许多的微积分教科书中已经证明了一次齐次函数 $F(z_1, z_2, \dots, z_N)$ 与其偏导数之间存在着如下的关系式(即 Euler 定理)

$$F = \sum_i^N z_i \left(\frac{\partial F}{\partial z_i} \right)_{\{z\}_{i \neq i}}$$

将 Euler 定理应用于式(4-35),给出了

$$M_t = \sum_i^N n_i \left(\frac{\partial M_t}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\}_{i \neq i}} \quad (4-36)$$

由于 $nM = M_t$, 从式(4-36)就能得到

$$M = \sum_i^N \frac{n_i}{n} \bar{M}_i = \sum_i^N x_i \bar{M}_i \quad (4-37)$$

若有式(4-37)成立,则就有式(4-32)成立,反之亦然;

由式(4-37)知,对于纯系统,摩尔性质与偏摩尔性质是相同的,即

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \bar{M}_i = M_i.$$

式(4-37)是计算混合物的摩尔性质方法之一,特别适用于得到等温、等压条件下的混合物摩尔性质与组成的关系,但需要有关偏摩尔性质的模型,这种模型将在以后讨论,并主要应用于液相。相比之下,另一种计算混合物摩尔性质的方法(将混合物作为均相封闭系统处理)中,所用的模型是状态方程和混合法则,它能反映出 T 、 p 和组成对摩尔性质的影响,既适用于纯物质也适用于混合物,既适用于汽相,也适用于液相,但往往对模型的要求更高。

4.6.2 用摩尔性质表达偏摩尔性质

欲从摩尔性质与组成的关系 $M=M(T, p, \{x\})$ 得到 \bar{M}_i ,可从偏摩尔性质的定义着手。但是我们可以推导出一个更直接的公式,先以二元混合物为例说明,在 T, p 一定时,二元混合物的摩尔性质可以表示为

$$M=M(x_1) \text{ 或 } nM=M(n_1, n_2) \quad (4-38)$$

由定义式(4-32)得

$$\begin{aligned} \bar{M}_1 &= \left(\frac{\partial nM}{\partial n_1} \right)_{T, p, n_2} = \frac{d(nM)}{dn_1} = M \frac{dn}{dn_1} + n \frac{dM}{dn_1} = M \cdot 1 + n \left(\frac{dM}{dx_1} \cdot \frac{dx_1}{dn_1} \right) \\ &= M + n \left[\frac{dM}{dx_1} \cdot \frac{d(n_1/n)}{dn_1} \right] = M + n \left[\frac{dM}{dx_1} \cdot \frac{n(dn_1/dn_1) - n_1(dn/dn_1)}{n^2} \right] \\ &= M + n \left[\frac{dM}{dx_1} \cdot \frac{n \cdot 1 - n_1 \cdot 1}{n^2} \right] = M + (1-x_1) \frac{dM}{dx_1} \end{aligned}$$

类似地,也能得到组分2的偏摩尔

性质 \bar{M}_2 ,总结起来有

$$\left. \begin{aligned} \bar{M}_1 &= M + (1-x_1) \frac{dM}{dx_1} \\ \bar{M}_2 &= M - x_1 \frac{dM}{dx_1} \end{aligned} \right\} \quad (4-39)$$

可以将式(4-39)表示在图4-2上,说明二元混合物偏摩尔性质与摩尔性质之间的关系。

对于 N 元系统中各组分的偏摩尔性质与摩尔性质之间的关系是

$$\bar{M}_i = M - \sum_{j=1}^N x_j \left(\frac{\partial M}{\partial x_j} \right)_{T, p, \{x\} \neq x_i, x_j} \quad (4-40)$$

由式(4-39)和式(4-40),可以从摩尔性质与组成的关系式得到偏摩尔性质与组成的表达式,多元系统一般从定义式(4-32)来推导。

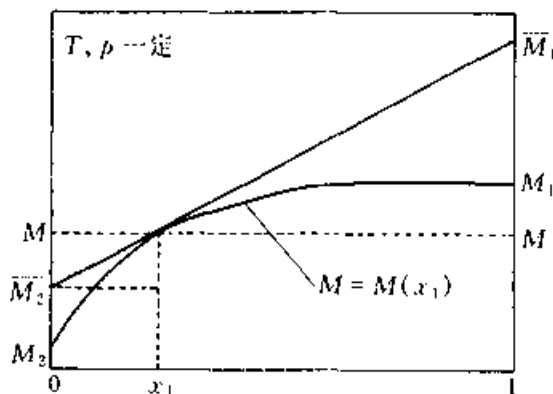


图4-2 二元混合物的偏摩尔性质和摩尔性质

4.6.3 偏摩尔性质之间的依赖关系——Gibbs-Duhem 方程

混合物中各组分的偏摩尔性质不是相互独立，而是相互联系的，它们之间的依赖关系，无论是理论上还是应用上都有重要的意义。

混合物的总容量性质可以表示为温度、压力和各组分摩尔数的函数

$$M_i = M_i(T, p, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (4-41)$$

由式(4-41)求全微分

$$\begin{aligned} dM_i &= \left(\frac{\partial M_i}{\partial T} \right)_{p, \{n\}} dT + \left(\frac{\partial M_i}{\partial p} \right)_{T, \{n\}} dp + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial M_i}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\}_{\neq i}} dn_i \\ &= n \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p, \{n\}} dT + n \left(\frac{\partial M}{\partial p} \right)_{T, \{n\}} dp + \sum_{i=1}^N \bar{M}_i dn_i \end{aligned} \quad (4-42)$$

式(4-42)的两边同除以总摩尔数 n ，表示各组分摩尔数一定的下标 $\{n\}$ 可改成各组分摩尔分数 $\{x\}$ 不变

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p, \{x\}} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial p} \right)_{T, \{x\}} dp + \sum_{i=1}^N \bar{M}_i dx_i \quad (4-43)$$

另外，再对式(4-37)的两边求全微分

$$dM = d \left(\sum_{i=1}^N \bar{M}_i x_i \right) = \sum_{i=1}^N \bar{M}_i dx_i + \sum_{i=1}^N x_i d\bar{M}_i \quad (4-44)$$

结合式(4-43)和式(4-44)得

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p, \{x\}} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial p} \right)_{T, \{x\}} dp - \sum_{i=1}^N x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (4-45)$$

这就是 Gibbs-Duhem 方程，它是均相敞开系统中的强度性质 T 、 p 和各组分偏摩尔性质之间的相互依赖关系。若限制在恒定 T 、 p 条件下，式(4-45)则变成

$$\left[\sum_{i=1}^N x_i d\bar{M}_i = 0 \right]_{T, p} \quad (4-46)$$

低压下的液体混合物，在温度一定时近似满足式(4-46)的条件，因为此时压力对液相的影响可以不考虑。以后我们将会引入其他摩尔性质与偏摩尔性质，它们都要符合式(4-45)或式(4-46)。

Gibbs-Duhem 方程在检验偏摩尔性质的模型、热力学实验数据的检验方面有重要作用。

例题 4-1 在 100°C 和 0.1013MPa 下，丙烯腈(1)-乙醛(2)二元混合气体的摩尔体积与组成的关系式是 $V = RT/p + [ay_1^2 + by_2^2 + 2cy_1y_2]$ ， a 、 b 、 c 是常数，其单位与 V 的单位一致。试推导 \bar{V}_1 与组成的关系，并讨论纯组分(1)的偏摩尔性质和组分(1)在无限稀时的偏摩尔性质。

解：由式(4-39)得

$$\bar{V}_1 = V + (1 - y_1) \frac{dV}{dy_1}$$

$$\frac{dV}{dy_1} = 2ay_1 - 2by_2 - 2cy_1 + 2cy_2$$

所以

$$\bar{V}_1 = RT/p + a(y_1^2 + 2y_1y_2) + (2c - b)y_2^2$$

对于纯组分(1), 即 $y_1 = 1, y_2 = 0, \bar{V}_1 = RT/p + a$, 由 V 的表达式知, $\bar{V}_1(y_1 = 1) = V_1$, 即纯组分的偏摩尔体积等于其摩尔体积。

对于无限稀组分(1), 即 $y_1 \rightarrow 0, y_2 \rightarrow 1, \bar{V}_1 = RT/p + 2c + b$, 我们称之为组分(1)的无限稀偏摩尔体积, 并用 \bar{V}_1^∞ 表示, 含意是 $\bar{V}_1^\infty = \lim_{y_1 \rightarrow 0} \bar{V}_1$ 。

应该注意: 一般 $\bar{V}_2(y_2 = 1) \neq \bar{V}_1^\infty$ 和 $\bar{V}_1(y_1 = 1) \neq \bar{V}_2^\infty$ 。

例题 4-2 在 25°C 和 0.1MPa 时, 测得甲醇(1)中水(2)的摩尔体积近似为 $\bar{V}_2 = 18.1 - 3.2x_2^2 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 纯甲醇的摩尔体积为 $V_1 = 40.7 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试求该条件下的甲醇的偏摩尔体积和混合物的摩尔体积。

解: 在保持 T, p 不变化的情况下, 由 Gibbs-Duhem 方程(4-44)得

$$x_1 d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 = 0$$

或

$$d\bar{V}_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\bar{V}_2 = -\frac{x_2}{x_1} (-6.4x_1 dx_1) = -6.4x_2 dx_2$$

积分

$$\int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_1'} d\bar{V}_1 = \int_0^{x_2} -6.4x_2 dx_2$$

得

$$\bar{V}_1 = 40.7 - 3.2x_2^2 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

再由式(4-37)得摩尔体积

$$V = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2 = x_1 (40.7 - 3.2x_2^2) + x_2 (18.1 - 3.2x_2^2)$$

$$= 40.7x_1 + 18.1x_2 - 3.2x_2^2 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

由此可知, 对于一定 T, p 下的二元混合物, 若得到了一个组分的偏摩尔性质和另一组的摩尔性质, 从 Gibbs-Duhem 方程就能获得相同条件下的另一组分相应的偏摩尔性质和混合物的摩尔性质, 如若 $\bar{V}_2 = V_2(1 + bx_1^2)$, 则 $\bar{V}_1 = V_1(1 + ax_1^2)$, 且 $a = b \frac{V_2}{V_1}$ 。

4.7 混合过程性质变化

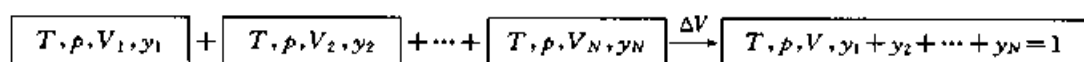
从敞开系统的热力学关系引入的偏摩尔性质, 表达了混合物的摩尔性质

随组成的变化,但有时由此来计算混合物的摩尔性质有一定的困难。因为,由式(4-37)知,混合物的摩尔性质(M)可以由偏摩尔性质(\bar{M}_i)得到,但式(4-39)和式(4-40)又表明,偏摩尔性质还是离不开混合物摩尔性质的信息。

归根到底混合物的性质来源于实验测定,在缺少实验数据时,可以用模型来估计混合物的性质。

但在某些情况下,特别是液体混合物的摩尔性质,与同温、同压下的纯组分的摩尔性质具有更直接的关系。为了表达这种关系,需要有一族新的热力学函数——混合过程性质变化 ΔM 。

在 T, p 不变的条件下,混合过程也会引起摩尔性质变化。系统摩尔性质的变化决定于初、终态。为研究混合物过程性质变化,我们规定了如下混合过程(以1mol混合物的体积为基准)



混合前的各纯组分和混合后的混合物的 T, p 相同, $V_i (i=1, 2, \cdots, N)$ 是纯组分 i 的摩尔体积, V 是混合物的摩尔体积。我们可以认为,混合前的各纯组分是参考态,而混合后的混合物是研究态。显然,参考态是与研究态同温、同压的纯组分,混合过程的摩尔体积变化 ΔV 为

$$\Delta V = V - \sum_{i=1}^N y_i V_i \quad (4-47)$$

除体积变化外,系统还需要与环境交换热量,才能维持混合后系统的 T, p 不变。等压条件下交换的热量等于混合过程的焓变化(故也称为混合焓,混合焓数据可以从量热方法测定)

$$\Delta H = H - \sum_{i=1}^N y_i H_i \quad (4-48)$$

一般地,混合过程性质变化 ΔM 可以统一地表示为

$$\Delta M = M - \sum_{i=1}^N y_i M_i \quad (M = V, U, H, S, A, G, C_v, C_p, \ln f \cdots) \quad (4-49)$$

其中, M_i 是与混合物同温、同压下纯组分的摩尔性质。

混合过程性质变化也可以用偏摩尔性质来表示,将式(4-37)代入式(4-49)得

$$\Delta M = \sum_{i=1}^N y_i (\bar{M}_i - M_i) \quad (4-50)$$

若定义[也可以从式(4-49)求偏摩尔性质导出]

$$\bar{\Delta M}_i = \bar{M}_i - M_i \quad (4-51)$$

则能得到更简洁的形式

$$\Delta M = \sum_{i=1}^N y_i \bar{\Delta M}_i \quad (4-52)$$

由此可知, $\overline{\Delta M}_i$ 是 ΔM 的偏摩尔性质, 对于二元系统, 套用式(4-39)得

$$\left. \begin{aligned} \overline{\Delta M}_1 &= \Delta M + (1-y_1) \left(\frac{d\Delta M}{dy_1} \right) \\ \overline{\Delta M}_2 &= \Delta M - y_1 \left(\frac{d\Delta M}{dy_1} \right) \end{aligned} \right\} \quad (4-53)$$

同样, 也可以用混合过程性质变化表示 Gibbs-Duhem 方程[套用式(4-45)]

$$\left(\frac{\partial \Delta M}{\partial T} \right)_{p, (y)} dT + \left(\frac{\partial \Delta M}{\partial p} \right)_{T, (y)} dp - \sum_{i=1}^N y_i d\overline{\Delta M}_i = 0 \quad (4-54)$$

混合过程的性质变化 ΔM , 不但对计算混合物性质有意义(因为 $M = \sum_{i=1}^N y_i M_i + \Delta M$ 计算), 而且由 ΔM , 可以方便地用来使混合物分类。如下列理想气体混合物的性质的例子。

例题 4-3 两个同处于 T, p 下的纯理想气体 1, 2, 等温、等压混合成组成为 y_1 和 y_2 的理想气体混合物。求混合过程的 $V, U, H, S, G, A, C_p, C_v$ 的变化。

解: 理想气体的等温过程有 $\Delta U^{\text{ig}} = \Delta H^{\text{ig}} = 0$;

由于又是等压过程, 故有 $\Delta V^{\text{ig}} = 0$; 同样, $\Delta C_p^{\text{ig}} = \Delta C_v^{\text{ig}} = 0$

混合过程的组分 1 和 2 的压力变化分别为 $p \rightarrow p_1 = py_1$ 和 $p \rightarrow p_2 = py_2$, 故有

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{ig}} &= y_1 \Delta S_1^{\text{ig}} + y_2 \Delta S_2^{\text{ig}} = y_1 \int_p^{py_1} \left(\frac{\partial S^{\text{ig}}}{\partial p} \right)_T dp + y_2 \int_p^{py_2} \left(\frac{\partial S^{\text{ig}}}{\partial p} \right)_T dp \\ &= y_1 \int_p^{py_1} - \left(\frac{\partial V^{\text{ig}}}{\partial T} \right)_p dp + y_2 \int_p^{py_2} - \left(\frac{\partial V^{\text{ig}}}{\partial T} \right)_p dp = y_1 \int_p^{py_1} - \frac{R}{p} dp + y_2 \int_p^{py_2} - \frac{R}{p} dp \\ &= -R \left(y_1 \ln \frac{py_1}{p} + y_2 \ln \frac{py_2}{p} \right) = -R(y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2) \end{aligned}$$

由定义得

$$\Delta G^{\text{ig}} = \Delta H^{\text{ig}} - T \Delta S^{\text{ig}} = RT(y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2)$$

$$\Delta A^{\text{ig}} = \Delta U^{\text{ig}} - T \Delta S^{\text{ig}} = RT(y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2)$$

所以, 理想气体混合过程的性质变化可表示成了组成的简单函数, 即

$$\Delta M^{\text{ig}} = \begin{cases} 0 & (M=V, U, H, C_v, C_p) \\ -R \sum_{i=1}^N y_i \ln y_i & (M=S) \\ RT \sum_{i=1}^N y_i \ln y_i & (M=A, G) \end{cases} \quad (4-55)$$

4.8 混合物中组分的逸度

第3章中,由摩尔吉氏函数 G 定义了纯物质的逸度和逸度系数,为研究纯物质的相平衡提供了方便;同样,为了研究混合物相平衡的方便,我们将从偏摩尔吉氏函数,引入混合物中组分逸度和组分逸度系数的概念。

4.8.1 定义

式(4-34)表明,非均相系统在一定 T, p 下达到平衡状态时,各相中的偏摩尔吉氏函数 \bar{G}_i 相等。确定相平衡时,需要计算一定 T, p 和组成下的 \bar{G}_i ,但 \bar{G}_i 的计算较为麻烦,引入混合物中的组分逸度的概念,应用起来更为方便。

用偏摩尔吉氏函数来定义混合物中的组分逸度 \hat{f}_i 。

$$d\bar{G}_i = RT d\ln \hat{f}_i \quad (T \text{ 一定}) \quad (4-56)$$

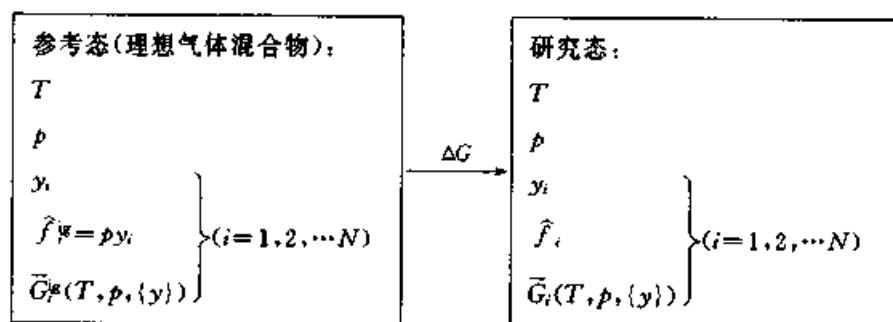
\hat{f}_i 头上的“帽子”一是区别于混合物中的纯组分 i 的逸度 f_i ,二是指出它不是一个偏摩尔性质,但显然 $\ln \hat{f}_i$ 是一个偏摩尔性质。

由于式(4-56)仅定义了组分逸度的相对值,而不是绝对值,必须用一基准值来确定。Lewis 等根据“压力趋于 0 时,混合物的组分逸度等于理想气体混合物的分压”的事实,补充了下面的方程,使组分逸度的定义完整化

$$\lim_{p \rightarrow 0} \hat{f}_i = py_i \quad (4-57)$$

式(4-57)表明,在压力趋于零的条件下, $\hat{f}_i = \hat{f}_i^g = py_i$ 。

组分逸度的定义式(4-56)和式(4-57)也可以转化为积分形式。若取与研究态同温度 T 、同压力 p 、同组成 y_i 的理想气体混合物为参考态,通过下列途径



对式(4-56)积分

$$\int_{\bar{G}_i^g(T, p, \{y\})}^{\bar{G}_i(T, p, \{y\})} d\bar{G}_i = \int_{\ln py_i}^{\ln \hat{f}_i} RT d\ln \hat{f}_i$$

得

$$\bar{G}_i(T, p, \{y\}) - \bar{G}_i^g(T, p, \{y\}) = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{py_i} \quad (4-58)$$

式(4-58)是混合物中组分逸度定义的积分形式,包括了式(4-56)和式(4-57)的内容。

再定义混合物中组分逸度系数 $\hat{\varphi}_i$

$$\hat{\varphi}_i = \frac{\hat{f}_i}{py_i} \quad (4-59)$$

根据式(4-57),应有

$$\lim_{p \rightarrow 0} \hat{\varphi}_i = 1 \quad (4-60)$$

显然,理想气体混合物中的组分逸度系数为1,即 $\hat{\varphi}_i^{\text{id}} = 1$ 。

实际应用中,首先得到组分逸度系数,再由下式计算组分逸度。

$$\hat{f}_i = py_i \hat{\varphi}_i \quad (4-61)$$

所以, $\hat{\varphi}_i$ 的计算很重要。

在式(4-58)中,参考态是与研究态同温、同压、同组成的理想气体混合物,这是逸度系数的参考态。

若参考态是与研究态同温、同压的纯物质,则有

$$\bar{G}_i(T, p, \{y\}) - G_i(T, p) = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \quad (4-62)$$

4.8.2 由组分逸度表示的相平衡准则

若参考态是与研究态同温、同压的纯理想气体,式(4-62)就变成

$$\bar{G}_i(T, p, \{y\}) - G_i^*(T, p) = RT \ln \hat{f}_i / p$$

相平衡系统中各相的 T, p 和 \bar{G}_i 是相等的,又 $G_i^*(T, p)$ 是一定值,故互成平衡各相中的 \hat{f}_i 也一定相等。对于一个含有 N 个组分和 M 个相的系统,平衡准则(4-34)还可以表示为

$$\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(2)} = \dots = \hat{f}_i^{(M)} \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (4-63)$$

计算组分逸度对于解决混合物的相平衡问题有实际意义,在计算逸度系数之前,先介绍一下逸度的有关性质。

4.8.3 逸度的性质

将 $\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p} \right)_{T, \{y\}} = \bar{V}_i$ 与式(4-56)结合,得到组分逸度随压力的变化

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial p} \right)_{T, \{y\}} = \frac{\bar{V}_i}{RT} \quad (4-64)$$

将 $\left[\frac{\partial (G_i/T)}{\partial T} \right]_{p, \{y\}} = -\frac{H_i}{T^2}$ 和 $\left[\frac{\partial (\bar{G}_i/T)}{\partial T} \right]_{p, \{y\}} = -\frac{\bar{H}_i}{T^2}$ 与式(4-62)结合,并应

用式(3-79)的结果,得到组分逸度随温度的变化

$$\left(\frac{\partial \ln \hat{f}_i}{\partial T}\right)_{p, \{y_i\}} = -\frac{\bar{H}_i - H_i^{\text{ig}}}{RT^2} \quad (4-65)$$

混合物组分逸度的一个有趣的性质是, $\ln\left(\frac{\hat{f}_i}{y_i}\right)$ 正好是 $\ln f$ 的偏摩尔量, 因为

$$\begin{aligned} RT \ln f &= G(T, p, \{y\}) - G^{\text{ig}}(T, p=1, \{y\}) \\ &= \sum_{i=1}^N y_i \cdot [\bar{G}_i(T, p, \{y\}) - \bar{G}_i^{\text{ig}}(T, p=1, \{y\})] \\ &= \sum_{i=1}^N y_i \cdot \left(RT \ln \frac{\hat{f}_i}{1 \cdot y_i} \right) \\ &= RT \sum_{i=1}^N y_i \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i} \end{aligned}$$

所以

$$\ln f = \sum_{i=1}^N y_i \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i} \quad (4-66)$$

或

$$\ln \frac{\hat{f}_i}{y_i} = \left(\frac{\partial \ln f}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\}_{\neq i}} \quad (4-67)$$

同样能证明, 混合物的逸度系数与组分逸度系数也是摩尔性质与偏摩尔性质之间的关系, 即

$$\ln \varphi = \sum_{i=1}^N y_i \ln \hat{\varphi}_i \quad \text{或} \quad \ln \hat{\varphi}_i = \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\}_{\neq i}} \quad (4-68)$$

注意, 这些摩尔性质与偏摩尔性质同样也满足相应的 Gibbs-Duhem 方程。

4.9 组分逸度系数的计算

组分逸度系数的对数是一种偏摩尔性质, 另外, 还有许多偏摩尔性质 \bar{M}_i ($M=V, U, H, A, G, C_p, C_v, \ln f, \ln \varphi \dots$), 并没有必要推导出所有偏摩尔性质与 P - V - T -组成之间的关系, 人们对 $\ln \hat{\varphi}_i$ 特别有兴趣, 因为组分逸度系数对计算组分逸度, 进而完成相平衡计算等很重要; 另外, 得到了组分逸度后, 由式 (4-62)、式 (4-64) 和式 (4-65) 就能得到 $\bar{G}_i - G_i$ 、 \bar{V}_i 和 $\bar{H}_i - H_i$ 等性质。

式 (4-61) 是计算混合物中组分逸度的方法之一, 但首先要计算逸度系数 $\hat{\varphi}_i$ 。只有将 $\hat{\varphi}_i$ 与 P - V - T - y 关系联系起来, 才能从状态方程+混合法则来计算 $\hat{\varphi}_i$ 。类似于纯物质的逸度系数计算, 根据状态方程形式的不同, 混合物的逸度

系数也有两种表达式, 即 $\hat{\varphi}_i(T, p, \{y\})$ 及 $\hat{\varphi}_i(T, V, \{y\})$, 其公式分别是式 (4-69) 和式 (4-70) (推导过程分别见附录 E-1 和附录 E-2)

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (4-69)$$

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{V_i} \left[\frac{RT}{V_i} - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V_i, \{n\}_{\neq i}} \right] dV_i - \ln Z \quad (4-70)$$

对于 $V=V(T, p)$ 的状态方程, 用式 (4-69) 是方便的。但对于以 p 为显函数的状态方程, $p=p(T, V)$, 则应采用式 (4-70)。

要特别注意, 在式 (4-70) 中, V_i 和 $\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V_i, \{n\}_{\neq i}}$ 的求法, 详见例题 4-5。

例题 4-4 某气体的状态方程是 $p=RT/(V-b)$, 其中, b 为常数, 其混合法则是 $b = \sum_{i=1}^N y_i b_i$, b_i 是纯物质的常数, N 是混合物的组分数。试推导出 $\ln \varphi$, $\ln f$, $\ln \hat{\varphi}_i$, $\ln \hat{f}_i$ 的表达式。

解: 对于混合物中任何一个纯物质 i , 其状态方程的形式应该是

$$V_i = RT/p + b_i$$

由纯物质的逸度系数式 (3-73) 得

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(V_i - \frac{RT}{p} \right) dp = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(\frac{RT}{p} + b_i - \frac{RT}{p} \right) dp = \frac{pb_i}{RT}$$

类似地可以得到混合物(总体)的逸度系数

$$\ln \varphi = \frac{pb}{RT} = \frac{p \sum_{i=1}^N y_i b_i}{RT}$$

和逸度

$$\ln f = \ln(p\varphi) = \ln p + \frac{p \sum_{i=1}^N y_i b_i}{RT}$$

混合物的组分逸度系数由式 (4-69) 得到, 其中

$$\begin{aligned} \bar{V}_i &= \left(\frac{\partial nV}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\}_{\neq i}} = \left[\frac{\partial n(b + RT/p)}{\partial n_i} \right]_{T, p, \{n\}_{\neq i}} \\ &= \left[\frac{\partial n \left(\sum \frac{n_i}{n} b_i + RT/p \right)}{\partial n_i} \right]_{T, p, \{n\}_{\neq i}} = b_i + \frac{RT}{p} \end{aligned}$$

代入式 (4-69)

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (4-69)$$

积分后组分逸度系数

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{pb_i}{RT}$$

并进一步得到组分逸度

$$\ln \hat{f}_i = \ln(p y_i \hat{\varphi}_i) = \ln(p y_i) + \frac{pb_i}{RT}$$

注意:本题中正好有 $\ln \varphi_i = \ln \hat{\varphi}_i$, 其实没有普遍意义。

例题4-5 某混合物服从 vdW 方程, 导出混合物中组分逸度系数的表达式。vdW 方程常数符合下列混合法则 $b = \sum_{i=1}^N y_i b_i$ 和 $a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j \sqrt{a_i a_j}$

解: 根据混合物组分逸度系数的公式 (4-70)

$$\ln \hat{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{V_i} \left[\frac{RT}{V_i} - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V_i, (n_j \neq i)} \right] dV_i - \ln Z \quad (4-70)$$

应该将混合物的 vdW 方程转化为(以总体积 V_i 来表示)

$$p = \frac{RT}{V_i - b} - \frac{a}{V_i^2} = \frac{RT}{\left(\frac{V_i}{n}\right) - b} - \frac{a}{\left(\frac{V_i}{n}\right)^2} = \frac{nRT}{V_i - nb} - \frac{n^2 a}{V_i^2}$$

因为

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V_i, (n_j \neq i)} = \frac{RT}{V_i - nb} + \frac{nRT (dnb/dn_i)}{(V_i - nb)^2} - \frac{(dn^2 a/dn_i)}{V_i^2}$$

代入式(4-70)得

$$\begin{aligned} \ln \hat{\varphi}_i &= \frac{1}{RT} \int_{\infty}^{V_i} \left[\frac{RT}{V_i} - \frac{RT}{V_i - nb} - \frac{nRT (dnb/dn_i)}{(V_i - nb)^2} + \frac{(dn^2 a/dn_i)}{V_i^2} \right] dV_i - \ln Z \\ &= \ln \frac{V_i}{V_i - nb} + \frac{n (dnb/dn_i)}{V_i - nb} - \frac{(dn^2 a/dn_i)}{RT V_i} - \ln Z \end{aligned}$$

因为 $nb = \sum n_i b_i$, 有

$$\left(\frac{dnb}{dn_i} \right) = \left(\frac{d \sum n_i b_i}{dn_i} \right) = b_i$$

又因为 $n^2 a = \sum \sum n_i n_j \sqrt{a_i a_j}$, 故有

$$\begin{aligned} \left(\frac{dn^2 a}{dn_i} \right) &= \left(\frac{d \sum \sum n_i n_j \sqrt{a_i a_j}}{dn_i} \right) = \sum n_j \sqrt{a_i a_j} + \sum n_i \sqrt{a_i a_j} \\ &= 2 \sum_{j=1}^N n_j \sqrt{a_i a_j} = 2 \sqrt{a_i} \sum_{j=1}^N n_j \sqrt{a_j} \end{aligned}$$

所以

$$\ln \hat{\varphi}_i = \ln \frac{V_i}{V_i - nb} + \frac{nb_i}{V_i - nb} - \frac{2 \sqrt{a_i} \sum_{j=1}^N n_j \sqrt{a_j}}{RT V_i} - \ln Z$$

再转化为以摩尔体积 V 来表示

$$\ln \hat{\phi}_i = \ln \frac{V}{V-b} + \frac{b_i}{V-b} - \frac{2 \sqrt{a_i} \sum_{j=1}^N y_j \sqrt{a_j}}{RTV} - \ln Z$$

为了便于应用, 现将 SRK、PR 和 MH-81 方程的组分逸度系数公式列于表 4-2。在用这些公式计算气相的组分逸度系数时, 要采用气相的摩尔分数和气相摩尔体积; 而计算液相的组分逸度系数时, 则代入相应液相的性质。

表 4-2 SRK、PR 和 MH-81 方程的组分逸度系数公式

状态方程和混合法则	组分逸度系数
SRK 式 (2-14、2-55、2-57、2-58)	$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln \frac{p(V-b)}{RT} + \frac{a}{bRT} \left[\frac{b_i}{b} - \frac{2}{a} \sum_{j=1}^N y_j a_{ij} \right] \ln \left(1 + \frac{b}{V} \right)$
PR 式 (2-19、2-55、2-57、2-58)	$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b} (Z-1) - \ln \frac{p(V-b)}{RT} + \frac{a}{2 \sqrt{2} bRT} \left[\frac{b_i}{b} - \frac{2}{a} \sum_{j=1}^N y_j a_{ij} \right] \times$ $\ln \left[\frac{V + (\sqrt{2} + 1)b}{V - (\sqrt{2} - 1)b} \right]$
MH-81 式 (2-31、2-60)	$\ln \hat{\phi}_i = \frac{pb_i}{RT} - \ln \frac{p(V-b)}{RT} + \frac{1}{RT} \sum_{k=2}^5 \frac{E_k(T)_i}{(V-b)^{k-1}}$ 其中, $E_2(T)_i = 2 \sum_{j=1}^N y_j F_2(T)_{ij}$ 和 $E_k(T)_i = \frac{k F_k(T)}{k-1} \left[\frac{F_k(T)_i}{F_k(T)} \right]^{1/k}$ $(k=3, 4, 5)$

例题 4-6 用 PR 方程计算下列的 CO_2 (1) - 正丁烷 (2) 系统在 273.15K、1.061MPa 时的组分逸度系数、组分逸度和混合物的逸度系数、逸度、偏离焓、偏离熵 (取 $p_0 = p$)。 (a) $x_1 = 0.2$ 的液体混合物; (b) $y_1 = 0.8962$ 的气体混合物。已知二元相互作用参数是 $k_{12} = 0.12$

解: 本题属于均相性质计算。其中, 组分逸度系数和组分逸度属于敞开系统的性质, 而混合物的逸度系数和逸度、偏离焓、偏离熵是属于封闭系统的性质。

对于二元均相混合物, 若给定了温度、压力和组成三个独立变量, 系统的状态就确定下来了。

采用状态方程模型, 需要输入纯组分的 T_{ci} , p_{ci} , ω_i , 以确定 PR 方程常数, 从附录 A-1 查得各组分的 T_{ci} , p_{ci} , ω_i 并列于例表 4-1。

例表 4-1 CO_2 和正丁烷的 T_{ci} , p_{ci} , ω_i

组分, i	T_{ci}/K	p_{ci}/MPa	ω_i
CO_2 (1)	304.19	7.381	0.225
正丁烷 (2)	425.18	3.797	0.193

另外, 对于混合物, 还需要二元相互作用参数, 已知 $k_{12}=0.12$ 。

计算过程是 $a_i, b_i (i=1, 2) \rightarrow a, b \rightarrow V \rightarrow$

$\ln \varphi_i (i=1, 2); \ln \varphi; H-H^g, S-S_{p_0=p}^g \rightarrow \ln \hat{f}_i = \ln(p \hat{\varphi}_i x_i), \ln f = \ln(p \varphi)$ 由本教材

配套的软件完成计算。启动软件后, 选择有关菜单, 输入 T_{ci}, p_{ci}, ω_i 和独立变量, 即能方便地得到结果, 并可演示计算过程。

(a) 液相结果见例表4-2。

例表4-2 PR 方程计算液相混合物的热力学性质

$T=273.15\text{K}, p=1.061\text{MPa}, x_1=0.2, x_2=0.8$	
纯组分常数, 式(2-20, 2-21, 2-15)	$a_1=426235.8\text{MPa}\cdot\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}, a_2=1930018\text{MPa}\cdot\text{cm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$ $b_1=26.65612\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}, b_2=72.46431\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
混合物常数, 式(2-55, 2-57, 2-58)	$a=1507671, b=63.30267$
摩尔体积, 式(2-19)的最小根	$V^l=83.50\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
组分逸度系数(见表4-2)	$\ln \hat{\varphi}_1=1.4259, \ln \hat{\varphi}_2=-2.2976$
组分逸度, $\hat{f}_i=p x_i \hat{\varphi}_i$	$\ln \hat{f}_1=-0.1244, \ln \hat{f}_2=-2.4615$
混合物逸度系数[见表3-1(c)]	$\ln \phi=-1.5529$
混合物逸度 $f^l=p\phi$	$\ln f^l=-1.4937$
偏离焓[见表3-1(c)]	$[(H-H^g)/RT]^l=-8.7765$
偏离熵[见表3-1(c)]	$[(S-S_{p_0=p}^g)/R]^l=-7.2236$

(b) 汽相结果见例表4-3。

例表4-3 PR 方程计算气相混合物的热力学性质

$T=273.15\text{K}, p=1.061\text{MPa}, y_1=0.8962, y_2=0.1038$	
纯组分常数(同例表4-2)	同例表4-2
混合物常数, 式(2-55, 2-57, 2-58)	$a=511634.6, b=31.41101$
摩尔体积, 式(2-19)的最大根	$V^v=1934.21\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
组分逸度系数(见表4-2)	$\ln \hat{\varphi}_1^v=-0.07510, \ln \hat{\varphi}_2^v=-0.2504$
组分逸度 $\hat{f}_i^v=p y_i \hat{\varphi}_i^v$	$\ln \hat{f}_1^v=-0.1255, \ln \hat{f}_2^v=-2.4565$
混合物逸度系数[见表3-1(c)]	$\ln \phi^v=-0.09330$
混合物逸度 $f^v=p\phi^v$	$\ln f^v=-0.03409$
偏离焓	$[(H-H^g)/RT]^v=-0.2815$
偏离熵	$[(S-S_{p_0=p}^g)/R]^v=-0.1882$

分析计算结果知:

(1) 无论是液相还是气相, 组分逸度与总逸度、组分逸度系数与总体逸

度系数之间的关系式 (4-67)、式 (4-68) 都能得到计算结果的验证;

(2) 比较汽、液相的组分逸度可知, $\hat{f}_1^v \approx \hat{f}_1^l$ 和 $\hat{f}_2^v \approx \hat{f}_2^l$, 所以, 本题中的汽、液两相基本上是处于汽液平衡状态; 反之, 若采用相平衡准则, 就没有必要指定如此多的强度性质, 而只要指定其中的两个, 其他的性质就可以由此推算出来, 这就是汽液平衡计算, 将在第5章中详细介绍。

(3) 虽然混合物处于汽液平衡状态, 但汽、液相的总体逸度并不相等, 即 $f^v \neq f^l$ 。另外, 混合物状态下的纯物质的汽、液相逸度也不相等;

(4) 状态方程除了能计算 p - V - T 、逸度性质外, 还能计算许多其他的热力学性质, 如焓、熵等, 它们在化工过程中都十分有用。同时也表明, 经典热力学在物性相互推算中的强大作用。

4.10 理想溶液和理想稀溶液

方程 (4-69) 和式 (4-70) 是普遍形式, 虽然公式形式上都采用了气相组成 y_i , 但是实际上并不仅限于气相, 而适用于任何相态, 但在计算液体混合物的组分逸度时, 不仅需要液相的 p - V - T - x_i 的数据, 而且还需要汽相的 p - V - T - y_i 的数据, 因为式 (4-69) 和式 (4-70) 的积分是从 $p=0$ 或 $V=\infty$ 的理想气体状态至研究态, 得到这种从汽相至液相的状态方程不是一件容易的事。虽然对于一些简单系统 (如碳氢化合物) 已有较满意的状态方程, 但对于复杂的混合物, 同时适用于汽、液相的状态方程仍很缺乏。为了解决液相混合物的组分逸度的计算问题, 实践中发展了另一种较为成功的方法, 其做法是使式 (4-58) 的参考态改成与研究态同温、同压、同组成的理想溶液, 即

$$RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{\text{is}}} = \bar{G}_i(T, p, \{x\}) - \bar{G}_i^{\text{is}}(T, p, \{x\})$$

其中, 上标是“is”表示理想溶液。由此可以从理想溶液的性质来计算真实溶液的组分逸度, 并不需要适用汽、液两相的状态方程。但理想溶液的性质很重要, 特别是 \hat{f}_i^{is} 和 \bar{G}_i^{is} 等。

在低压条件下, 理想溶液的汽相可作理想气体, 其组分 i 的分压符合 Raoult 定律, $p_i = p_i^s x_i$ 。若用组分逸度代替气体分压, 用系统 T, p 下的纯组分 i 的逸度代替其饱和蒸汽压, 则 Raoult 定律就能用, 并可以推广到更一般的情况, 即理想溶液的组分逸度满足下列关系

$$\hat{f}_i^{\text{is}} = f_i^s x_i \quad (4-71)$$

其中, \hat{f}_i 和 f_i^s 分别是在系统 T, p 下组分 i 在混合物中的组分逸度和纯态的逸度, 式 (4-71) 称作 Lewis-Randall 规则。我们也知道, 真实稀溶液的溶剂组分符合 Raoult 定律, 当然也应符合式 (4-71) 的 Lewis-Randall 规则。

对于理想溶液, 除组分逸度与摩尔分数成正比外, 其他偏摩尔性质表现出

简单的关系,如将式(4-71)代入式(4-62),得到偏摩尔自由焓

$\bar{G}_i^s(T, p, \{x\}) - G_i(T, p) = RT \ln x_i$ 或 $\bar{G}_i^s(T, p, \{x\}) = G_i(T, p) + RT \ln x_i$
进而得到所有的偏摩尔性质,并总结成

$$\bar{M}_i^s = \begin{cases} M_i & (M=V, U, H, C_V, C_p) \\ M_i - RT \ln x_i & (M=S) \\ M_i + RT \ln x_i & (M=G, A) \end{cases} \quad (4-72)$$

理想溶液混合物的性质 ($M^s = \sum x_i \bar{M}_i^s$) 和理想溶液混合过程性质变化 ($\Delta M^s = \sum x_i (\bar{M}_i^s - M_i)$) 也能由此得到。总之,理想溶液的性质可以从相应的纯组分性质和组成得到。

真实稀溶液的溶剂组分 $i (x_i \rightarrow 1)$ 符合 Lewis-Randall 规则,式(4-71)左边的 \hat{f}_i^s 应等于真实溶液在无限稀时溶剂组分的逸度,所以有

$$f_i = \lim_{x_i \rightarrow 1} \left(\frac{\hat{f}_i}{x_i} \right) = \lim_{x_i \rightarrow 1} \hat{f}_i \quad (4-73)$$

这就是一般所称的理想溶液。

从 Gibbs-Duhem 方程可以证明:在一定 T, p 条件下,若二元溶液的一个组分逸度符合 Lewis-Randall 规则,那么另一个组分的组分逸度必定符合另一个规则——Henry 规则 (见附录 E-3)。

所以真实稀溶液的溶质组分 $i (x_i \rightarrow 0)$ 必定符合下列的 Henry 规则,并称为理想稀溶液

$$\hat{f}_i^{is*} = H_{i, \text{Solvent}} x_i \quad (4-74)$$

其中,用上标“is*”来表示理想稀溶液(以区别于理想溶液的上标“is”), $H_{i, \text{Solvent}}$ 是溶质 i 在溶剂中的 Henry 常数。式(4-74)左边的 \hat{f}_i^{is*} 应等于真实溶液在无限稀时溶质组分的逸度,所以, Henry 常数与真实溶液组分逸度之间的关系是

$$H_{i, \text{Solvent}} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{f}_i}{x_i} \right) \quad (4-75)$$

将式(4-74)代入式(4-62),得到理想稀溶液的偏摩尔吉氏函数

$$\bar{G}_i^{is*} - G_i = RT \ln \frac{\hat{f}_i^{is*}}{f_i} = RT \ln \frac{H_{i, \text{Solvent}} x_i}{f_i} \quad (4-76)$$

并可以进一步得到理想稀溶液的其他偏摩尔性质。应注意到有下列关系式的存在

$$\bar{M}_i^{is*} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \bar{M}_i = \bar{M}_i^{\infty}$$

无论是 Lewis-Randall 规则还是 Henry 规则都表明,理想溶液的组分逸度与摩尔分数成正比,但比例系数是不一样的,前者是系统状态下纯组分的逸度,仅与系统的 T, p 有关;后者则是 Henry 常数,决定于混合物的 T, p 和

组成,但对于二元系统,由式(4-75)知, Henry 常数只与系统的 T, p 有关。

理想溶液和理想稀溶液都是计算溶液组分逸度的参考态,对于超临界组分,通常采用理想稀溶液作为参考态。

特别要注意:真实稀溶液的溶剂和溶质的组分逸度分别符合 Lewis-Randall 规则和 Henry 规则;对于理想溶液,实际上 Lewis-Randall 规则和 Henry 规则是等价的(没有必要区分),不仅于稀溶液,而且适用于全浓度范围。

所以,理想溶液或理想稀溶液能描述全浓度范围的理想溶液,也能描述真实稀溶液的溶剂和溶质。

4.11 活度系数定义及其归一化

组分逸度系数是计算组分逸度的方法之一,参考理想溶液,即将引入的活度系数是计算组分逸度的另一种方法。

参考理想溶液或理想稀溶液定义的活度系数是不同的,这就是活度系数的归一化问题。

4.11.1 活度系数的对称归一化

沿等温、等压途径,从参考态 $T, p, \{x\}$ 理想溶液 \rightarrow 研究态 $T, p, \{x\}$ 真实溶液,对式(4-56)积分

$$\int_{\bar{G}_i^s(T, p, \{x\})}^{\bar{G}_i(T, p, \{x\})} d\bar{G}_i = RT(\ln \hat{f}_i - \ln \hat{f}_i^s)$$

理想溶液的组分逸度符合 Lewis-Randall 规则,代入式(4-71)得

$$\bar{G}_i(T, p, \{x\}) - \bar{G}_i^s(T, p, \{x\}) = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i x_i} \quad (4-77)$$

定义活度系数 γ_i

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i x_i} \quad (4-78)$$

则

$$\bar{G}_i(T, p, \{x\}) - \bar{G}_i^s(T, p, \{x\}) = RT \ln \gamma_i \quad (4-79)$$

式(4-79)表明,从理想溶液的性质、溶液组成和活度系数 γ_i 能得到真实溶液的性质。

由式(4-78)和 Lewis-Randall 规则知,活度系数实际上就是真实溶液与同温、同压、同组成的理想溶液的组分逸度之比。活度系数是溶液非理想性的度量,由此可以对溶液进行分类。由式(4-71)、式(4-77)和式(4-78)知,

当 $\gamma_i > 1, \hat{f}_i > \hat{f}_i^s, \bar{G}_i(T, p, \{x\}) - \bar{G}_i^s(T, p, \{x\}) > 0$, 称为正偏差溶液;

当 $\gamma_i < 1, \hat{f}_i < \hat{f}_i^*, \bar{G}_i(T, p, \{x\}) - \bar{G}_i^*(T, p, \{x\}) < 0$, 称为负偏差溶液。

对于理想溶液有 $\gamma_i^* = 1$; 对于真实溶液的纯 i 组分, 由于 $\lim_{x_i \rightarrow 1} \hat{f}_i = f_i$, 由式 (4-78) 得

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1 \quad (4-80)$$

式 (4-77) 中, 选择了与研究态同温、同压、同组成的理想溶液为参考态, 由于理想溶液参考态的组分逸度符合 Lewis-Randall 规则, 这种基于 Lewis-Randall 规则定义的活度系数具有式 (4-80) 的特性, 所以, 习惯上称之为对称归一化的活度系数 (或活度系数的对称归一化)。用对称归一化的活度系数计算混合物的组分逸度 (常用于液体) 时, 只要将式 (4-78) 变形为

$$\hat{f}_i^l = f_i^l x_i \gamma_i \quad (4-81)$$

除了需要液体混合物的组成和活度系数之外, 还必须知道 f_i^l 。 f_i^l 是与混合物 (研究态) 同温、同压的纯液体 i 的逸度。关于如何确定 f_i^l 将在第 5 章中详细讨论, 不过对低压和低蒸汽压条件下的液相, 可近似认为 $f_i^l(T, p) \approx f_i^s(T, p_i^s) = f_i^s(T) = f_i^*(T) = p_i^s \phi_i^s \approx p_i^s$ 。当溶液的温度高于其中组分 i 的临界温度 (如 30°C 、 0.1MPa 时 CO_2 溶解在液体苯中形成的溶液, CO_2 就是属于超临界组分) 时, 由于纯组分 i 已没有液相存在, 就得不到 f_i^l 的数据, 如何解决这一问题? 我们不禁要回忆起理想稀溶液, 用理想稀溶液作参考态, 定义了另一种活度系数——不对称归一化活度系数。

4.11.2 活度系数的不对称归一化

再沿等温途径, 从参考态 $[T, p, \{x\} \text{理想稀溶液}] \rightarrow$ 研究态 $[T, p, \{x\} \text{真实溶液}]$, 对式 (4-56) 积分, 则

$$\int_{\bar{G}_i^*(T, p, \{x\})}^{\bar{G}_i(T, p, \{x\})} d\bar{G}_i = RT(\ln \hat{f}_i - \ln \hat{f}_i^*)$$

理想稀溶液的组分逸度符合 Henry 规则, 将式 (4-74) 代入上式, 得

$$\bar{G}_i(T, p, \{x\}) - \bar{G}_i^*(T, p, \{x\}) = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{H_{i, \text{Solvent}} x_i} \quad (4-82)$$

定义另一种基于理想稀溶液的活度系数 γ_i^*

$$\gamma_i^* = \frac{\hat{f}_i}{H_{i, \text{Solvent}} x_i} \quad (4-83)$$

则

$$\bar{G}_i(T, p, \{x\}) - \bar{G}_i^*(T, p, \{x\}) = RT \ln \gamma_i^* \quad (4-84)$$

式 (4-84) 表明, 从理想稀溶液的性质、溶液组成和活度系数 γ_i^* 能得到真实溶液的性质。

由式(4-83)和 Henry 规则知,活度系数 γ_i^* 是真实溶液与同温、同压和同组成的理想稀溶液的组分逸度之比。活度系数 γ_i^* 也能作为溶液非理想性的度量,如对于理想稀溶液有 $\gamma_i^{*\infty}=1$;对于真实溶液的无限稀组分 i ,由式(4-75)和式(4-83)得

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^* = 1 \quad (4-85)$$

式(4-82)中,选择了与研究态同温、同压、同组成的理想稀溶液为参考态,由于理想稀溶液的组分逸度符合 Henry 规则,这种基于 Henry 规则定义的活度系数 γ_i^* 具有式(4-85)的特性,所以,习惯上称之为不对称归一化的活度系数(或活度系数的不对称归一化)。由不对称归一化的活度系数 γ_i^* 和 Henry 常数也能计算溶液中组分逸度

$$\hat{f}_i^l = H_{i,\text{Solvent}} x_i \gamma_i^* \quad (4-86)$$

式(4-86)的不足是 Henry 常数不那么容易得到,因为该“常数”不仅与 T, p 有关,而且,多元溶液的 $H_{i,\text{Solvent}}$ 还与组成有关,相比之下,由对称归一化的活度系数计算组分时[即式(4-81)],所用的纯组分逸度 f_i^l 仅是 T, p 的函数,与组成无关。但对于不能以液态存在的超临界组分,式(4-86)不失为一种计算组分逸度的有效方法。

用活度系数计算溶液的组分逸度时,主要根据溶液中的组分是否处于超临界状态来选择活度系数的归一化方法。实际上也可以根据轻组分在溶剂中的溶解度特征来判断,一般条件下,超临界的溶质在溶剂中的溶解度很低。

不论活度系数的归一化如何,式(4-77)和式(4-84)定义活度系数都是反映了真实溶液与理想溶液的偏差。它们之间一定是相互联系的。

两种不同归一化的活度系数之间的关系如何呢?对于某一液体混合物,若组分 i 能以液相存在,理论上讲,两种归一化的活度系数都能用于计算 i 的组分逸度 \hat{f}_i^l (实际上,对于能以液相存在的组分常采用对称归一化),显然, i 组分的逸度是不会因采用的活度系数归一化方式的不同而变化的,由式(4-81)和式(4-86)知

$$\hat{f}_i^l = f_i^l x_i \gamma_i = H_{i,\text{Solvent}} x_i \gamma_i^* \quad \text{或} \quad \frac{\gamma_i}{\gamma_i^*} = \frac{H_{i,\text{Solvent}}}{f_i^l} \quad (4-87)$$

对于二元溶液, $\frac{H_{i,\text{Solvent}}}{f_i^l}$ 仅与 T, p 有关,由于与浓度无关系的常数,我们就可以取 $x_i \rightarrow 0$ 时的极限得到该常数

由于 $\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = \gamma_i^\infty$ (称为无限稀释活度系数,可以实验测定,在例题4-2中已

有过类似的定义,如 \bar{V}_1^∞); 又从式(4-85)知, $\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^* = 1$, 从(4-87)得到

$$\frac{H_{i,\text{Solvent}}}{f_i^*} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{\gamma_i}{\gamma_i^*} = \frac{\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i}{\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i^*} = \gamma_i^\infty$$

再代入式 (4-87), 得

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i - \ln \gamma_i^\infty \quad (4-88)$$

这就是两种不同归一化活度系数之间的关系。在一定温度、压力下, $\ln \gamma_i^\infty$ 是一常数, $\ln \gamma_i^* \sim x_i$ 与 $\ln \gamma_i \sim x_i$ 曲线形状是一样的, 只是平移了 $\ln \gamma_i^\infty$ 的距离。

另一方面, 若在以上的推导过程中, 取 $x_i \rightarrow 1$ 的极限得到 $\frac{H_{i,\text{Solvent}}}{f_i^*}$ 的值, 则可以得到 $\gamma_i = \gamma_i^* / \gamma_i^* (x_i \rightarrow 1)$ 的关系式。

在定义活度系数时, 并没有对所应用对象作具体规定, 但实际上活度系数主要用于计算液体溶液的组分逸度 \hat{f}_i 。由此计算液相组分逸度时, 虽然不需要 p - V - T 状态方程, 但是, 活度系数计算很关键。理论上, 活度系数是溶液温度、压力及组成的函数, 但在压力不是很高的条件下, 压力对于液相的影响较小, 所以, 通常将活度系数近似处理成为温度和组成的函数, 这种函数关系称为活度系数模型。由式 (4-79) 或式 (4-84) 知, 活度系数显然是与吉氏函数相联系的, 通常首先从一定的理论或经验方法得到吉氏函数模型, 再由此得到活度系数模型。以下将讨论活度系数与吉氏函数的关系。

4.12 超额性质

4.12.1 超额吉氏函数

我们知道, 活度系数是真实溶液与理想溶液的组分逸度之比。若将真实溶液与理想溶液的摩尔性质之差定义为超额性质

$$M^E = M - M^0 \quad (M = V, U, H, S, A, G, C_V, C_p, \dots) \quad (4-89)$$

就可以将活度系数与超额性质联系起来, 活度系数与吉氏函数之间的关系最直接, 如超额吉氏函数 G^E

$$G^E = G - G^0 = \sum_{i=1}^N x_i (\bar{G}_i - \bar{G}_i^0)$$

就与对称归一化的活度系数 γ_i 联系起来, 则将式 (4-79) 代入上式, 得

$$G^E/RT = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (4-90)$$

由式 (4-90) 知, $\ln \gamma_i$ 是 G^E/RT 的偏摩尔性质, 由偏摩尔性质的定义, 就能从 G^E/RT 得到 $\ln \gamma_i$

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{T, p, \{n\}_{j \neq i}} \quad (4-91)$$

与活度系数一样,超额吉氏函数也反映了溶液的非理想性,如理想溶液, $\gamma_i=1$, $G^E=0$; 正偏差溶液, $\gamma_i>1$, $G^E>0$; 负偏差溶液, $\gamma_i<1$, $G^E<0$ 。

混合物中各组分的偏摩尔性质要受到 Gibbs-Duhem 方程的制约,考虑到有下列超额性质关系式存在

$$\left[\frac{\partial(G^E/T)}{\partial T} \right]_{p,(x)} = -\frac{H^E}{T^2} \left(\text{对应于} \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right]_{p,(x)} = -\frac{H}{T^2} \right)$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial p} \right)_{T,(x)} = V^E \left(\text{对应于} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,(x)} = V \right)$$

故关于偏摩尔性质 $\ln \gamma_i$ 与相应的摩尔性质 G^E/RT 的 Gibbs-Duhem 方程是[对应于式(4-45)]

$$-(H^E/RT^2)dT + (V^E/RT)dp - \sum_i x_i d\ln \gamma_i = 0 \quad (4-92)$$

式(4-92)在汽液平衡研究中有重要作用,由此可以对实验数据或活度系数模型进行热力学一致性检验。实际应用时,可以根据具体情况对式(4-92)进行简化,如对于等温条件下的液体混合物,若压力变化范围不是很大时,可以忽视压力的影响,可近似作等温等压条件来处理,式(4-92)简化为

$$\left[\sum_i x_i d\ln \gamma_i \right]_{T,p} = 0 \text{ 或 } \left[\sum_i x_i \frac{d\ln \gamma_i}{dx_1} \right]_{T,p} = 0$$

我们知道, Gibbs-Duhem 方程式(4-45)是关于混合物的摩尔性质(M)与各组分的偏摩尔性质(\bar{M}_i)之间的依赖关系。表4-3中所列出的几个重要的摩尔性质(M)及其相应的偏摩尔性质(\bar{M}_i),它们都是满足式(4-45)。

表 4-3 重要的摩尔性质和偏摩尔性质

摩尔性质 M	偏摩尔性质 (\bar{M}_i)	$(\partial M / \partial T)_{p,(x)}$	$(\partial M / \partial p)_{T,(x)}$
$\frac{G^E}{RT}$	$\ln \gamma_i$	$-\frac{H^E}{RT^2}$ 或 $-\frac{\Delta H}{RT^2}$	$\frac{V^E}{RT}$ 或 $\frac{\Delta V}{RT}$
$\ln f$	$\ln \frac{\hat{f}_i}{x_i}$	$-\frac{H-H^0}{RT^2}$ [式(3-81)]	$\frac{V}{RT}$ [式(3-80)]
$\ln \phi$	$\ln \hat{\phi}_i$	$-\frac{H-H^0}{RT^2}$ [式(3-83)]	$\frac{V-V^0}{RT}$ [式(3-82)]

以上讨论的 G^E 是理想溶液为参考态, G^E 与对称归一化的活度系数有直接关系; 若参考理想稀溶液, 则有不对称的超额吉氏函数

$$G^{E*} = G - G^{s*} = \sum_{i=1}^N x_i (\bar{G}_i - \bar{G}_i^{s*})$$

与不对称归一化的活度系数 γ_i^* 相联系, 将式(4-84)代入上式, 得

$$G^E/RT = \sum_i^N x_i \ln \gamma_i^* \quad (4-93)$$

可见 $\ln \gamma_i^*$ 也是 G^E/RT 的偏摩尔性质,当然也受到 Gibbs-Duhem 方程的约束。

G^E 也反映了溶液的非理想性,如对理想溶液, $\gamma_i^* = 1$, 故 $G^E = 0$ 。

理论上讲,液体混合物的 G^E 是 $T, p, \{x\}$ 的函数,但在压力不是很高的条件下,压力对液体性质的影响可以忽略不计,故常表现为 $G^E(T, \{x\})$ 的形式。若得到了 $G^E(T, \{x\})$ 的解析式,就能从式 (4-91) 获得相应的活度系数模型。故有时活度系数模型也称为 G^E 模型。得到了 $\ln \gamma_i$ 模型后,从式 (4-88) 就能得到 $\ln \gamma_i^*$ 模型,进而从式 (4-93) 得到 G^E/RT 模型。

G^E 模型通常在一定的溶液理论基础上加以经验修正而得到,目前流行的两大类 G^E 模型,将在 4.13 中作简单的介绍。

例题 4-7 低压下的二元液体混合物,已得到了一定温度下的溶剂的活度系数模型是 $\ln \gamma_1 = a_2 x_2^2 + a_3 x_2^3 + a_4 x_2^4$, 其中 a_2, a_3, a_4 仅是温度的函数,试求同温度下溶质组分的活度系数模型。

解:在低压条件下,压力对液体性质的影响可以忽略不计,故可作等温、等压处理,采用式 (4-92) 的简化式

$$x_1 d\ln \gamma_1 + x_2 d\ln \gamma_2 = 0 \quad \text{或} \quad d\ln \gamma_2 = -\frac{x_1}{x_2} \left(\frac{d\ln \gamma_1}{dx_2} \right) dx_2$$

从 $x_2 = 1$ 至 $x_2 = x_2$ 积分,并注意到 $x_2 = 1$ 时, $\ln \gamma_2 = 0$, 得

$$\int_{\ln \gamma_2 = 0}^{\ln \gamma_2} d\ln \gamma_2 = \int_{x_2=1}^{x_2} -\frac{x_1}{x_2} \left(\frac{d\ln \gamma_1}{dx_2} \right) dx_2 = - \int_{x_2=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} (2a_2 x_2 + 3a_3 x_2^2 + 4a_4 x_2^3) dx_2$$

积分并整理得溶质组分的活度系数

$$\ln \gamma_2 = \left(a_2 + \frac{3}{2} a_3 + 2a_4 \right) x_1^2 - \left(a_3 + \frac{8}{3} a_4 \right) x_1^3 + a_4 x_1^4$$

例题 4-8 某二元溶液的超额吉氏函数模型为 $\frac{G^E}{RT} = A \cdot x_1 x_2$ (称为正规溶液), 其中 A 仅是温度的函数。试推导: (a) 基于 Lewis-Randall 规则的对称归一化活度系数模型, (b) 基于 Henry 规则的不对称归一化活度系数模型; 还需要哪些数据才能得到 (c) 溶液的组分逸度模型, (d) $\ln f^i$ 模型?

解: 所给定的 $\frac{G^E}{RT}$ 模型知, 其参考态是理想溶液 (即对称归一化)

(a) 根据式 (4-91) 得

$$\ln \gamma_1 = \left[\frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T, p, n_2}$$

因为

$$\frac{nG^E}{RT} = nAx_1x_2 = n \frac{An_1n_2}{n^2} = \frac{An_1n_2}{n}$$

所以

$$\ln\gamma_1 = An_2 \left[\frac{\partial(n_1/n)}{\partial n_1} \right]_{n_2} = An_2 \left(\frac{1}{n} - \frac{n_1}{n^2} \right) = A \frac{n_2}{n} \left(1 - \frac{n_1}{n} \right)$$

或

$$\ln\gamma_1 = Ax_2(1-x_1) = Ax_2^2$$

同样可以得到

$$\ln\gamma_2 = Ax_1^2$$

注： $\ln\gamma_1$ 和 $\ln\gamma_2$ 也能从式 (4-39) 得到。

(b) 由式 (4-88) 知, 不对称归一化的活度系数, 可以从对称归一化的活度系数模型得到, 因为 $\ln\gamma_i^* = \ln\gamma_i - \ln\gamma_i^\infty$ 及

$$\ln\gamma_1^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 0} Ax_2^2 = A \quad \text{和} \quad \ln\gamma_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} Ax_1^2 = A$$

不对称归一的活度系数模型为

$$\ln\gamma_1^* = A(x_2^2 - 1) \quad \text{和} \quad \ln\gamma_2^* = A(x_1^2 - 1)$$

(c) 由式 (4-93) 得

$$\hat{f}_1^I = f_1^I x_1 \gamma_1^* = f_1^I x_1 \exp(Ax_2^2) \quad \text{和} \quad \hat{f}_2^I = f_2^I x_2 \gamma_2^* = f_2^I x_2 \exp(Ax_1^2)$$

或

$$\hat{f}_1^I = H_{1,2} x_1 \gamma_1^* = H_{1,2} x_1 \exp[A(x_2^2 - 1)] \quad \text{和} \quad \hat{f}_2^I = H_{2,1} x_2 \gamma_2^* = H_{2,1} x_2 \exp[A(x_1^2 - 1)]$$

(d) 由式 (4-66) 可以得到混合物的逸度

$$\begin{aligned} \ln f^I &= x_1 \ln \frac{\hat{f}_1^I}{x_1} + x_2 \ln \frac{\hat{f}_2^I}{x_2} = x_1 \ln \frac{\hat{f}_1^I}{f_1^I x_1} + x_2 \ln \frac{\hat{f}_2^I}{f_2^I x_2} + x_1 \ln f_1^I + x_2 \ln f_2^I \\ &= x_1 \ln \gamma_1^* + x_2 \ln \gamma_2^* + x_1 \ln f_1^I + x_2 \ln f_2^I \\ &= \frac{G^E}{RT} + x_1 \ln f_1^I + x_2 \ln f_2^I \\ &= Ax_1x_2 + x_1 \ln f_1^I + x_2 \ln f_2^I \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned} \ln f^I &= x_1 \ln \frac{\hat{f}_1^I}{x_1} + x_2 \ln \frac{\hat{f}_2^I}{x_2} = x_1 \ln \frac{\hat{f}_1^I}{H_{1,2} x_1} + x_2 \ln \frac{\hat{f}_2^I}{H_{2,1} x_2} + x_1 \ln H_{1,2} + x_2 \ln H_{2,1} \\ &= x_1 \ln \gamma_1^* + x_2 \ln \gamma_2^* + x_1 \ln H_{1,2} + x_2 \ln H_{2,1} \\ &= \frac{G^E}{RT} + x_1 \ln H_{1,2} + x_2 \ln H_{2,1} \\ &= A(x_1x_2 - 1) + x_1 \ln H_{1,2} + x_2 \ln H_{2,1} \end{aligned}$$

所以, 要得到组分逸度和 $\ln f^I$, 还需要两个纯液体的逸度 f_1^I, f_2^I 或两个 Henry 常数。

4.12.2 混合焓

以上已经得到了 G^E 与活度系数的关系, 而 G^E 又与超额焓 H^E 等相联系, 这些关系对不同物性之间的相互推算十分有用。

同一系统的超额焓 (对称归一化) 就等于混合过程焓变化 (简称混合焓), 因为

$$\begin{aligned}\Delta H &= H - \sum_{i=1}^N x_i H_i = (H - H^s) + \left(H^s - \sum_{i=1}^N x_i H_i \right) \\ &= H^E + \sum_{i=1}^N x_i \bar{H}_i^s - \sum_{i=1}^N x_i H_i = H^E + \sum_{i=1}^N x_i (\bar{H}_i^s - H_i)\end{aligned}$$

由理想溶液的性质式 (4-73) 知, $\bar{H}_i^s - H_i = 0$, 所以

$$\Delta H = H^E \quad (4-94)$$

混合焓既能从量热的方法测定, 也能从模型推算, 根据 $H = -T^2 \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_{p, (x)}$ 可得

$$H^E = -T^2 \left(\frac{\partial(G^E/T)}{\partial T} \right)_{p, (x)} \quad (4-95)$$

或

$$\Delta H = -RT^2 \sum_i x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, (x)} \quad (4-96)$$

根据式 (4-95) 和式 (4-96), 就能从 G^E 模型 (或活度系数模型) 推算混合焓, 反过来也能从混合焓得到活度系数。由于活度系数与相平衡数据联系, 这样也就将混合焓与相平衡数据联系了起来。

由此可知, 从一定 G^E 模型就能得到活度系数模型, 从活度系数与温度的函数关系, 就能进一步得到混合焓模型。不同物性之间的相互联系对于从有限的的数据推算其他热力学性质具有实际意义, 而且也是对模型的一种有效检验。

4.12.3 其他超额性质

理论上, 从 G^E 模型就能得到溶液所有的超额性质, 如

$$V^E = (\partial G^E / \partial p)_{T, (x)} \quad (4-97)$$

$$U^E = H^E - pV^E \quad (4-98)$$

$$S^E = (H^E - G^E) / T = -(\partial G^E / \partial T)_{p, (x)} \quad (4-99)$$

$$A^E = U^E - TS^E \quad (4-100)$$

因 G^E 模型主要用于液相, 在压力不是很高的条件下, 可以取 $V^E \approx 0$, $U^E \approx H^E$ 。

从 G^E 模型得到的活度系数, 和从状态方程获得的组分逸度系数, 都提供了计算混合物组分逸度的方法, 它们在解决相平衡问题时很重要, 另一方面,

无论是活度系数模型还是状态方程模型在推其他均相热力学性质时也十分有用。

目前活度系数方法主要用液体混合物，而状态方程则没有这种限制，所以，近年来状态方程发展很快。尽管如此，在有些情况下，活度系数方法仍不失为状态方程法的一种有效补充，对高度非理想系统（如电解质溶液，高分子溶液等），活度系数法的结果有时会更满意。

4.13 活度系数模型

混合物的组分逸度除了可以从组分逸度系数（状态方程）计算外，还可以从活度系数来计算。我们已经掌握从状态方程和混合法则计算组分逸度系数的方法，在此有必要讨论活度系数模型。

由式 (4-91) 或式 (4-92) 知，溶液的活度系数与一定 G^E 模型相联系。 G^E 模型建立在一定的溶液理论基础之上，并结合一定的经验修正。

活度系数模型大致可以分为两大类，一类是以 van Laar、Margules 方程为代表的经典模型，多数是建立在正规溶液理论之上。它们对于较简单的系统能获得较理想的结果。另一类是在 20 世纪 60 年代以后从局部组成概念发展起来的活度系数模型，其典型的代表有 Wilson、NRTL 等方程。实验表明，后一类模型更为优秀，能从较少的特征参数关联或推算混合物的相平衡，特别是关联非理想性较高系统的汽液平衡获得了满意的结果。

我们将从应用的角度来介绍典型的活度系数模型。

4.13.1 二元 Margules 方程

$$\begin{aligned}\ln \gamma_1 &= [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]x_2^2 \\ \ln \gamma_2 &= [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]x_1^2\end{aligned}\quad (4-101)$$

4.13.2 二元 van Laar 方程

$$\begin{aligned}\ln \gamma_1 &= A_{12} \left(\frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \\ \ln \gamma_2 &= A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2\end{aligned}\quad (4-102)$$

式 (4-101) 和式 (4-102) 中， A_{12} 和 A_{21} 是模型参数，既可以从一组实验数据得到，也能从特殊点（如共沸点、无限稀活度系数）的数据得到。

这些模型主要用于二元系统，应用于多元系统点时，一般还需要引入多元系统的信息。

4.13.3 Wilson 方程^[1]

Wilson 首先引入了局部组成的概念，在由 i 分子与 j 分子组成的溶液中，由于 $i-i$ 与 $i-j$ 之间的相互作用的不同，在 i 分子周围出现 i 分子和 j 分子的概

率不仅决定于其组成 x_i 和 x_j , 还与相互作用的强弱有关。Wilson 在一定的假设下得到了局部组成的表达式, 并由此代入 Flory-Huggins 溶液理论的 G^E 表达式中, 再由式 (4-91) 导出如下的活度系数模型, 称为 Wilson 方程

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^N \left[\frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj}} \right] \quad (4-103)$$

其中, Λ_{ij} 称为模型参数, 可表示为

$$\Lambda_{ij} = (V_j^l/V_i^l) \exp[-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/RT] \quad (4-104)$$

其中, V_i^l, V_j^l 是系统温度下的纯液体摩尔体积(可以用饱和体积); $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ 称为能量参数。在计算等温条件下的活度系数时, 也能直接采用模型参数 Λ_{ij} , 此时, 不需要液体摩尔体积的数据。

对于常见的二元系统, Wilson 方程是

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right] \\ \ln \gamma_2 &= -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left[\frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} - \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} \right] \end{aligned} \right\} \quad (4-105)$$

其中

$$\Lambda_{12} = (V_2^l/V_1^l) \exp[-(\lambda_{12} - \lambda_{11})/RT] \text{ 和 } \Lambda_{21} = (V_1^l/V_2^l) \exp[-(\lambda_{21} - \lambda_{22})/RT] \quad (4-106)$$

使用式 (4-105) 计算 γ_1 和 γ_2 , 需要输入的纯液体的摩尔体积数据和能量参数 $(\lambda_{12} - \lambda_{11})$ 、 $(\lambda_{21} - \lambda_{22})$, 前者可以从关联式 [如式 (2-49)] 计算或查有关手册, 后者需要从混合物的有关数据 (如相平衡) 得到。

显然, 式 (4-103) 既能写成式 (4-105) 的二元形式, 也能写成多元形式, 与 Margules 和 van Laar 方程所不同的是, 多元活度系数表达中, 只包含有相关的二元系统的模型参数 (或能量参数), 而不需要多元系统的信息, 这就给从二元参数推算多元混合物的活度系数提供了可能, 从而进行多元系统的性质推算。Wilson 方程是目前使用最多的活度系数模型之一。但 Wilson 模型不能用于液相分层的系统。

4.13.4 NRTL 方程^[2]

Renon 和 Prausnitz 修正了局部组成表达式, 并在双流体理论的基础上, 提出了 NRTL (意为 Non-Random Two Liquids) 方程

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \right] \quad (4-107)$$

其中, 模型参数 τ_{ij} 和 G_{ij} 分别表示如下

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ii}}{RT} \quad \text{和} \quad G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (4-108)$$

$g_{ij} - g_{ii}$ 是能量参数, α_{ij} 称为非无规参数, 且有 $\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = \alpha$ 。

对于二元系统, 式 (4-107) 可写成如下形式

$$\left. \begin{aligned} \ln \gamma_1 &= x_2^2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \\ \ln \gamma_2 &= x_1^2 \left[\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \end{aligned} \right\} \quad (4-109)$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{11}}{RT}, \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{22}}{RT} \quad \text{和} \quad G_{12} = \exp(-\alpha\tau_{12}), G_{21} = \exp(-\alpha\tau_{21}) \quad (4-110)$$

其中, 三个参数 $g_{12} - g_{11}$, $g_{21} - g_{22}$ 和 α , 通常是从混合物的相平衡数据拟合得到。但 Renon 等也对不同系统的 α 值作了推荐, 大部分系统的 $\alpha = 0.3$, 具体可参考原文。

NRTL 方程能用于液相不完全互溶的系统。

另外一个较 Wilson 和 NRTL 方程更复杂一些, 但理论基础更好的活度系数模型是 UNIQUAC 方程, 在实际中也得到了广泛的应用, 由于篇幅限制, 不列出有关公式, 具体可以参考文献[3]。

4.13.5 基团贡献法预测液体混合物的活度系数简介

由于化学物质数量繁多, 由此组成的混合物, 数量更为庞大。实验测定所有溶液的性质是不可能的, 目前理论预测又不能完全满足工程的要求, 实践中发展了一种半经验的基团贡献方法。将分子混合物看作组成分子的基团的混合物。例如, 正戊烷是由 2 个甲基 (CH_3) 和 3 个亚甲基 (CH_2) 组成; 正庚烷是由 2 个甲基的 5 个亚甲基组成。正戊烷-正庚烷溶液就是由 4 个甲基和 8 个亚甲基组成。可以想象, 物质的种类虽然很多, 但是, 组成它们的基团数目是有限的。故有可能从现有实验数据, 总结出有关的基团参数和不同基团之间的相互作用参数, 进而从基团角度来推算未知系统的性质。实践表明, 这是估算混合物性质 (如汽液平衡、液液平衡和焓数据等) 的有效方法之一。

显然, 完成以上的任务, 反映基团间相互作用的模型是不可少的。UNIFAC 和 ASOG 是目前从基团参数计算溶液活度系数较成功的模型。在此我们仅简单介绍 UNIFAC 模型^[4], ASOG 模型可以参考文献[5]。

UNIFAC 模型的活度系数由两部分组成

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i\text{组合}} + \ln \gamma_{i\text{剩余}} \quad (4-111)$$

其中 $\gamma_{i\text{组合}}$ 是考虑分子形状和大小对活度系数的贡献, 其公式是

$$\ln \gamma_{i\text{组合}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{i=1}^N x_i l_i \quad (4-112)$$

其中

$$\phi_i = x_i r_i / \left(\sum_{j=1}^N x_j r_j \right)$$

$$\theta_i = x_i q_i / \left(\sum_{j=1}^N x_j q_j \right)$$

组合部分的计算需要得到 r_i 和 q_i

$$r_i = \sum_{k=1}^{K^{(i)}} v_k^{(i)} R_k; q_i = \sum_{k=1}^{K^{(i)}} v_k^{(i)} Q_k \quad (4-113)$$

其中, R_k 和 Q_k 是第 k 种基团对 r_i 和 q_i 的贡献, $v_k^{(i)}$ 是 i 组分中的 k 基团数目。

而 $\gamma_{i, \text{剩余}}$ 是反映基团间相互作用对活度系数的贡献, 其公式是

$$\ln \gamma_{i, \text{剩余}} = \sum_{k=1}^{K^{(i)}} v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (4-114)$$

式中, Γ_k 是溶液中基团 k 的活度系数, $\Gamma_k^{(i)}$ 是纯组分 i 中基团 k 的活度系数。显然, 式 (4-114) 使得纯组分活度系数能自动满足对称归一化条件, 即 $x_i \rightarrow 1$ 时, $\gamma_i \rightarrow 1$ 。基团活度系数 Γ_k 和 $\Gamma_k^{(i)}$ 都能按下式计算

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) \right] - \sum_n \left(\Theta_m \Psi_{mk} / \sum_n \Theta_n \Psi_{nk} \right) \quad (4-115)$$

其中

$$\Theta_m = Q_m X_m / \sum_n Q_n X_n \quad (4-116)$$

X_m 是混合物中基团 m 的分子分数, Ψ 是基团间的相互作用项

$$\Psi_{mn} = \exp(-a_{mn}/T) \quad (4-117)$$

a_{mn} 是与基团之间相互作用参数, 注意 $a_{mn} \neq a_{nm}$

用 UNIFAC 模型计算时所涉及到的基团能数 (R_k 和 Q_k) 和基团相互作用参数 (a_{mn} 和 a_{nm}) 可以从原文中查到。欲了解更详细的情况, 请参考原文。

UNIFAC 模型的发展和应用请参考文献 [6~11]。

例题 4-9 采用合适的方法和合理的假设计算 $T = 308.15\text{K}$, $p = 16.39\text{kPa}$ 时, 下列甲醇 (1) - 水 (2) 系统的组分逸度和混合物逸度。(a) $y_1 = 0.7559$ 的气体混合物; (b) $x_1 = 0.3603$ 的液体混合物。已知液相符合 Wilson 方程, 其模型参数是 $\Lambda_{12} = 0.43738$, $\Lambda_{21} = 1.11598$

解: 本题是分别计算两个二元混合物的均相性质。给定了温度、压力和组成三个独立变量, 均相混合物的性质就确定下来了。

(a) 由于系统的压力较低, 故汽相可以作理想气体处理, 根据式 (4-57), 得

$$\hat{f}_1^v = p y_1 = 16.39 \times 0.7559 = 12.39 \text{ (kPa)}$$

$$\hat{f}_2^v = p y_2 = 16.39 \times (1 - 0.7559) = 4 \text{ (kPa)}$$

理想气体混合物的逸度等于其总压, 即 $f^v = p = 16.39 \text{ (kPa)}$ [也能从式 (4-66) 计算, 但更复杂]。

(b) 液相是非理想溶液, 组分逸度可以从活度系数计算, 根据系统的特点, 应选用对称归一化的活度系数。由式 (4-81) 知

$$\hat{f}_i^l = f_i^l x_i \gamma_i$$

由于

$$f_i^l = f_i^l(T, p) \approx f_i^l(T, p_i^s) \approx f_i^l(T) = f_i^v(T) = p_i^s \varphi_i^v \approx p_i^s$$

所以

$$\hat{f}_i^l \approx p_i^s x_i \gamma_i$$

其中, 蒸汽压 p_i^s 由 Antoine 方程计算, 查附录 A-3 得纯物质的 Antoine 常数, 并与计算的蒸汽压同列于例表 4-4。

例表 4-4 甲醇和水的 Antoine 常数和蒸汽压

组分(i)	A_i	B_i	C_i	$p_i^s = \exp\left(A_i - \frac{B_i}{308.15 + C_i}\right) / \text{kPa}$
甲醇(1)	9.4138	3477.90	-40.53	27.824
水(2)	9.3876	3826.36	-45.47	5.634

活度系数 γ_i 由 Wilson 模型计算, 由于给定了 Wilson 模型参数 $\Lambda_{12} = 0.43738$, $\Lambda_{21} = 1.11598$, 由式 (4-105) 计算二元系统在 $T = 308.15 \text{ K}$ 和 $x_1 = 0.3603$, $x_2 = 1 - x_1 = 0.6397$ 时两组分的活度系数分别是

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right] \\ &= -\ln(0.3603 + 0.43738 \times 0.6397) + 0.6397 \times \\ &\quad \left[\frac{0.43738}{0.3603 + 0.43738 \times 0.6397} - \frac{1.11598}{0.6397 + 1.11598 \times 0.3603} \right] \\ &= -\ln 0.64009 + 0.6397 \times \left[\frac{0.43738}{0.64009} - \frac{1.11598}{1.04179} \right] = 0.1980 \\ \gamma_1 &= 1.2190 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 &= -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left[\frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} - \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} \right] \\ &= -\ln(0.6397 + 1.11598 \times 0.3603) + \\ &\quad 0.3603 \times \left[\frac{1.11598}{0.6397 + 1.11598 \times 0.3603} - \frac{0.43738}{0.3603 + 0.43738 \times 0.6397} \right] \\ &= -\ln 1.04179 + 0.3603 \times \left[\frac{1.11598}{1.04179} - \frac{0.43738}{0.64009} \right] = 0.09872 \\ \gamma_2 &= 1.1038 \end{aligned}$$

所以, 液相的组分逸度分别是

$$\hat{f}_1^l = p_1^s \gamma_1 x_1 = 27.824 \times 1.2190 \times 0.3603 = 12.220 \text{ (kPa)}$$

$$\hat{f}_2 = p_2^* \gamma_2 x_2 = 5.634 \times 1.1038 \times 0.6397 = 3.978 (\text{kPa})$$

液相的总逸度可由式(4-66)来计算

$$\begin{aligned} \ln f^l &= \sum_{i=1}^N x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i} \\ &= 0.3603 \times \ln \frac{12.22}{0.3603} + 0.6397 \times \ln \frac{3.978}{0.6397} = 2.4387 \\ f^l &= 11.4585 (\text{kPa}) \end{aligned}$$

应该注意:

(1) 在计算液相组分逸度时,并没有用到总压 p 这个独立变量,原因是在低压条件下,压力对液相的影响很小,可以不考虑。

(2) 本题给定了 Wilson 模型参数 Λ_{ij} ,故不需要纯液体的摩尔体积数据,一般用于等温条件下活度系数的计算。若给定能量参数 $\lambda_j \sim \lambda_i$ 时,则还需要用到纯液体的摩尔体积数据,可以查有关手册或用关联式(如修正的 Rackett 方程)估算。

(3) 比较汽、液两相的组分逸度数据可知,有 $\hat{f}_1^g \approx \hat{f}_1^l$ 和 $\hat{f}_2^g \approx \hat{f}_2^l$,基本符合汽液平衡条件,故本例题中的汽相和液相基本上互成汽液平衡。但对于混合物,即使在汽液平衡时, $f^l \neq f^g$ 。

例题 4-10 在 25°C 和 2MPa 时二元混合物的 $\hat{f}_1 = 5x_1 - 8x_1^2 + 4x_1^3$ (MPa),试求 (a) f_1 , φ_1 , $H_{1,2}$, γ_1 , γ_1^* ; (b) 能否得到 \hat{f}_2 , f ?

解: (a) 由式 (4-73) 和式 (4-75) 得

$$\begin{aligned} f_1 &= \lim_{x_1 \rightarrow 1} \left(\frac{\hat{f}_1}{x_1} \right) = \lim_{x_1 \rightarrow 1} (5 - 8x_1 + 4x_1^2) = 1 (\text{MPa}) \\ \varphi_1 &= f_1/p = 0.5 \\ H_{1,2} &= \lim_{x_1 \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{f}_1}{x_1} \right) = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (5 - 8x_1 + 4x_1^2) = 5 (\text{MPa}) \\ \gamma_1 &= \frac{\hat{f}_1}{f_1 x_1} = \frac{5x_1 - 8x_1^2 + 4x_1^3}{1 \cdot x_1} = 5 - 8x_1 + 4x_1^2 \\ \gamma_1^* &= \frac{\hat{f}_1}{H_{1,2} x_1} = \frac{5x_1 - 8x_1^2 + 4x_1^3}{5 \cdot x_1} = (5 - 8x_1 + 4x_1^2)/5 \end{aligned}$$

由此说明式 (4-88) 式, $\ln \gamma_1^* = \ln \gamma_1 - \ln \gamma_1^\infty$, 其中, $\ln \gamma_1^\infty = \ln 5$ 。

(b) 在等温、等压条件下,由 Gibbs-Duhem 方程得, $x_1 d \ln \frac{\hat{f}_1}{x_1} + x_2 d \ln \frac{\hat{f}_2}{x_2} = 0$, 考虑到 $x_1 d \ln x_1 + x_2 d \ln x_2 = 0$, 则 $x_1 d \ln \hat{f}_1 + x_2 d \ln \hat{f}_2 = 0$, 故

$$d \ln \hat{f}_2 = - \frac{x_1}{x_2} d \ln \hat{f}_1 = - \frac{x_1}{x_2} \frac{5 - 16x_1 + 12x_1^2}{(5x_1 - 8x_1^2 + 4x_1^3)} dx = - \frac{5 - 16x_1 + 12x_1^2}{(1 - x_1)(5 - 8x_1 + 4x_1^2)} dx_1$$

积分

$$\int_{f_2}^{\hat{f}_2} d\ln \hat{f}_2 = - \int_0^{x_1} \frac{5 - 16x_1 + 12x_1^2}{(1 - x_1)(5 - 8x_1 + 4x_1^2)} dx_1$$

得到

$$\ln \hat{f}_2 = \ln f_2 - \int_0^{x_1} \frac{5 - 16x_1 + 12x_1^2}{(1 - x_1)(5 - 8x_1 + 4x_1^2)} dx_1$$

和

$$\ln f = x_1 \ln \frac{\hat{f}_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\hat{f}_2}{x_2} = x_1 \ln \frac{\hat{f}_1}{x_1} + (1 - x_1) \ln \frac{\hat{f}_2}{1 - x_1}$$

要得到 $\ln \hat{f}_2$ 和 $\ln f$, 必须给定 f_2 , 即系统 T, p 条件下的纯组分 2 的逸度。请思考: f_2 如何计算?

最后, 让我们来比较一下化热力学中几个重要概念之间的关系。

从均相封闭系统的角度看, 摩尔性质 (或其变化值) 可以用偏离性质来表示:

从均相敞开系统的角度看, 混合物的摩尔性质 (或混合过程性质变化、或超额性质) 则能用偏摩尔性质来表示。无论是偏离性质还是偏摩尔性质都必须从一定模型来得到 (也能从实验数据得到) —— 状态方程模型和 G^E 模型。

非均相系统相平衡问题的解决, 需要计算各均相系统的逸度或组分逸度, 故又引入了逸度系数、组分逸度系数和活度系数概念。它们的计算同样离不开状态方程和 G^E 模型。

均相系统的摩尔性质与逸度系数和活度系数之间紧密相联, 特别是通过吉氏函数 G 。

偏离吉氏函数则与逸度系数关系是

$$G(T, p, \{x\}) - G^s(T, p_0 = p, \{x\}) = RT \ln \left(\frac{f}{p} \right) = \ln \varphi$$

其参考态为与研究态同温、同压、同组成的理想气体混合物。

类似地有偏摩尔吉氏函数与组分逸度系数间的关系

$$\bar{G}_i(T, p, \{x\}) - \bar{G}_i^s(T, p_0 = p, \{x\}) = RT \ln \left(\frac{f}{p x_i} \right) = RT \ln \varphi_i$$

其参考态也应该是与研究态同温、同压、同组成的理想气体混合物;

混合过程性质变化

$$\Delta M = M - \sum x_i M_i = \sum x_i (\bar{M}_i - M_i)$$

的参考态其是 $\sum x_i M_i$ (与研究状态同温、同压的纯组分性质的组合)。

超额性质

$$\begin{cases} M^E = M - M^s = \sum x_i (\bar{M}_i - \bar{M}_i^s) \\ M^{E^*} = M - M^{s^*} = \sum x_i (\bar{M}_i - \bar{M}_i^{s^*}) \end{cases}$$

的参考态是 M^s 或 M^{s^*} ，分别是与研究态同温、同压、同组成的理想溶液或理想稀溶液的性质。

特别对混合过程吉氏函数变化 ΔG 与活度系数的关系是

$$\Delta G = \sum x_i (\bar{G}_i - G_i) = \sum x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i} \sum x_i \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i x_i} \right) x_i = \sum x_i \ln (\gamma_i x_i)$$

超额吉氏函数与活度系数的关系是

$$G^E = \sum x_i (\bar{G}_i - \bar{G}_i^s) = RT \sum x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^s} = RT \sum x_i \ln \gamma_i$$

或

$$G^{E^*} = \sum x_i (\bar{G}_i - \bar{G}_i^{s^*}) = RT \sum x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^{s^*}} = RT \sum x_i \ln \gamma_i^*$$

混合过程性质变化与超额性质有时是相同的，有时是不同的，如对称归一化的超额性质 M^E

当 $M=V, U, H, C_p, C_v$ 时，因为 $\bar{M}_i^s = M_i$ ，故

$$\Delta M = M^E$$

当 $M=S, A, G$ 时，因为 $\bar{M}_i^s \neq M_i$ ，故

$$\Delta M \neq M^E$$

从计算所用的模型看：

偏离性质和逸度系数常用状态方程（但不绝对），由于它们的参考态是理想气体，所以，在计算液相性质时，要求状态方程能同时适用于气、液两相；

超额性质和活度系数常用 G^E 模型（但不绝对），其参考态是理想溶液，主要用于液相；

混合过程性质变化的计算既可以用状态方程模型，也能用 G^E 模型。因为混合过程性质变化可以用偏离性质来表达，以焓为例有

$$\begin{aligned} \Delta H &= H(T, p, \{x\}) - \sum x_i H_i(T, p) \\ &= [H(T, p, \{x\}) - H^s(T, \{x\})] - [\sum x_i H_i(T, p) - H^s(T, \{x\})] \\ &= [H(T, p, \{x\}) - H^s(T, \{x\})] - [\sum x_i H_i(T, p) - \sum x_i H_i^s(T)] \\ &= [H(T, p, \{x\}) - H^s(T, \{x\})] - \sum x_i [H_i(T, p) - H_i^s(T)] \end{aligned}$$

也可以用活度系数表示混合焓，见式 (4-97)。

由此也能看到，理想气体和理想溶液是化工热力学中重要参考态，它们的比较见表 4-4。

表 4-4 理想气体与理想溶液模型

模 型	理 想 气 体		理 想 溶 液	
理想状态	分子间相互作用为零, 分子体积为零		分子间相互作用相同, 分子体积相同	
真实状态	$T \rightarrow \infty$ 或 $p \rightarrow 0$		$x_i \rightarrow 1$ 或 $x_i \rightarrow 0$	
分类	理想气体	理想气体混合物	理想溶液	理想稀溶液
重要 宏观 性质	$G^g = G_i^g + RT \ln \frac{p}{p_0}$ $f^g = p$ $\varphi^g = 1$ $V_i^g = RT/p$ $H_i^g(T) = H_i^g(T_0) + \int_{T_0}^T C_{p,i}^g dT$	$\bar{G}_i^g = G_i^g + RT \ln y_i$ $\hat{f}_i^g = p y_i$ $\hat{\varphi}_i^g = 1$ $\bar{V}_i^g = V_i$ $\bar{H}_i^g = H_i$	$\bar{G}_i^s = G_i = RT \ln x_i$ $\hat{f}_i^s = f_{i,s}$ $\gamma_i^s = 1$ $\bar{V}_i^s = V_i$ $\bar{H}_i^s = H_i$	$\bar{G}_i^{s*} - G_i = RT \times \ln \frac{H_{i,\text{Solvent}} x_i}{f_i}$ $\hat{f}_i^{s*} = H_{i,\text{Solvent}} x_i$ $\gamma_i^{s*} = 1$ $\bar{V}_i^{s*} = \bar{V}_i^s$ $\bar{H}_i^{s*} = \bar{H}_i^s$
作为参考 态	偏离性质 $M - M_i^g = M(T, p) - M_i^g(T, p_0)$	偏离性质 $M - M_i^g = \sum y_i [\bar{M}_i - \bar{M}_i^g]$	超额性质 M^E $M - M_i^s = \sum x_i [\bar{M}_i - \bar{M}_i^s]$	超额性质 $M^{E*} = M - M_i^{s*} = \sum x_i [\bar{M}_i - \bar{M}_i^{s*}]$
	逸度系数 $G - G_{f_0=p}^g = RT \ln \frac{f}{p}$	组分逸度系数 $\bar{G}_i - \bar{G}_i^g = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{p y_i}$	活度性质 γ_i $\bar{G}_i - \bar{G}_i^s = RT \ln \gamma_i$	活度系数 γ_i^* $\bar{G}_i - \bar{G}_i^{s*} = RT \ln \gamma_i^*$

习 题

一、是否题

1. 偏摩尔体积的定义可表示为 $\bar{V}_i = \left(\frac{\partial nV}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n_j\}_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_{T, p, \{x_j\}_{j \neq i}}$ 。
2. 对于理想溶液, 所有的混合过程性质变化均为零。
3. 对于理想溶液所有的超额性质均为零。
4. 系统混合过程的性质变化与该系统相应的超额性质是相同的。
5. 理想气体有 $f = p$, 而理想溶液有 $\hat{\varphi}_i = \varphi_i$ 。
6. 温度和压力相同的两种理想气体混合后, 则温度和压力不变, 总体积为原来两气体体积之和, 总内能为原两气体热力学能之和, 总熵为原来两气体熵之和。
7. 因为 G^E (或活度系数) 模型是温度和组成的函数, 故理论上 γ_i 与压力无关。
8. 纯流体的汽液平衡准则为 $f^v = f^l$ 。
9. 混合物系统达到汽液平衡时, 总是有 $\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$, $f^v = f^l$, $f_i^v = f_i^l$ 。
10. 理想溶液一定符合 Lewis-Randall 规则和 Henry 规则。

二、选择题

1. 由混合物的逸度的表达式 $\bar{G}_i = G_i^* + RT \ln \hat{f}_i$ 知, G_i^* 的状态为

- A. 系统温度, $p=1$ 的纯组分 i 的理想气体状态
 B. 系统温度, 系统压力的纯组分 i 的理想气体状态
 C. 系统温度, $p=1$ 的纯组分 i
 D. 系统温度, 系统压力, 系统组成的温度的理想混合物

2. 已知某二系统的 $\frac{G^E}{RT} = \frac{x_1 x_2 A_{12} A_{21}}{x_1 A_{12} + x_2 A_{21}}$ 则对称归一化的活度系数 $\ln \gamma_i$ 是

- A. $A_{12} \left(\frac{A_{12} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2$ B. $A_{21} \left(\frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2$
 C. $A_{12} A_{21} x_1^2$ D. $A_{21} A_{12} x_2^2$

三、填空题

1. 填表

偏摩尔性质 (\bar{M}_i)	溶液性质 (M)	关系式 ($M = \sum x_i M_i$)
	$\ln f$	
	$\ln \phi$	
$\ln \gamma_i$		

2. 有人提出了一定温度下二元液体混合物的偏摩尔体积的模型是 $\bar{V}_1 = V_1(1 + ax_2)$, $\bar{V}_2 = V_2(1 + bx_1)$, 其中 V_1, V_2 为纯组分的摩尔体积, a, b 为常数, 问所提出的模型是否有问题? _____; 若模型改为 $\bar{V}_1 = V_1(1 + ax_2^2)$, $\bar{V}_2 = V_2(1 + bx_1^2)$, 情况又如何? _____。

3. 常温、常压条件下二元液相系统的溶剂组分的活度系数为 $\ln \gamma_1 = \alpha x_2^2 + \beta x_2^3$ (α, β 是常数), 则溶质组分的活度系数表达式是 $\ln \gamma_2 =$ _____。

四、计算题

1. 298.15K, 若干 NaCl(B) 溶解于 1kg 水(A) 中形成的溶液的总体积的关系为 $V_t = 1001.38 + 16.625n_B + 1.773n_B^{3/2} + 0.119n_B^2$ (cm^3)。求 $n_B = 0.5\text{mol}$ 时, 水和 NaCl 的偏摩尔体积 \bar{V}_A, \bar{V}_B 。

2. 用 PR 方程计算 2026.5kPa 和 344.05K 的下列丙烯(1)-异丁烷(2)系统的摩尔体积、组分逸度和总逸度。(a) $x_1 = 0.5$ 的液相; (b) $y_1 = 0.6553$ 的气相(设 $k_{12} = 0$)。

3. 常压下的三元气体混合物的 $\ln \phi = 0.2y_1y_2 - 0.3y_1y_3 + 0.15y_2y_3$, 求等摩尔混合物的 $\hat{f}_1, \hat{f}_2, \hat{f}_3$ 。

4. 三元混合物的各组分摩尔分数分别为 0.25, 0.3 和 0.45, 在 6.585MPa 和 348K 下的各组分的逸度系数分别是 0.72, 0.65 和 0.91, 求混合物的逸度。

5. 利用例题 4-9 给定的有关数据和 Wilson 方程, 计算下列甲醇(1)-水(2)系统的组分逸度 (a) $p = 101325\text{Pa}, T = 81.48^\circ\text{C}, y_1 = 0.582$ 的气相; (b) $p = 101325\text{Pa}, T = 81.48^\circ\text{C}, x_1 = 0.2$ 的液相。

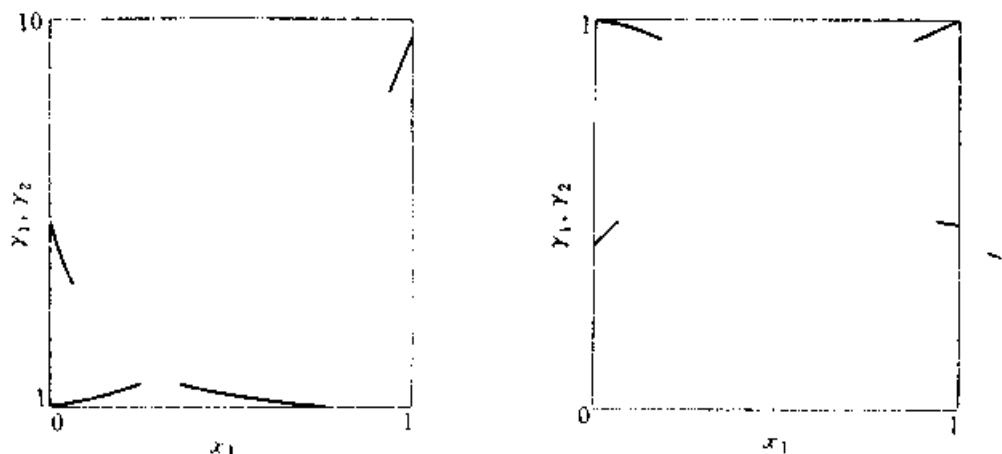
6. 已知环己烷(1)-苯(2)系统在 40°C 时的超额吉氏函数是 $\frac{G^E}{RT} = 0.458x_1x_2$ 和

$p_1^s = 24.6$, $p_2^s = 24.3 \text{ kPa}$, 求 (a) γ_1 , γ_2 , \hat{f}_1^L , \hat{f}_2^L ; (b) $H_{1,2}$, $H_{2,1}$; (c) γ_1^* , γ_2^* 。

7. 已知苯(1)-环己烷(2)液体混合物在 303K 和 101.3kPa 下的摩尔体积是 $V = 109.4 - 16.8x_1 - 2.64x_1^2 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$, 试求此条件下的 (a) \bar{V}_1 , \bar{V}_2 ; (b) ΔV ; (c) V^E , V^E (不对称归一化)。

五、图示题

1. 下图中是二元系统的对称归一化的活度系数 γ_1 , γ_2 与组成的关系部分曲线, 请补全两图中的活度系数随液相组成变化的曲线; 指出哪一条曲线是或 $\gamma_2 \sim x_1$; 曲线两端点的含意; 系统属于何种偏差。



六、证明题

1. 对于二元系统, 证明不同归一化的活度系数之间的关系 $\gamma_1^* = \gamma_1 / \gamma_1^\infty$ 和 $\gamma_1 = \gamma_1^* / \gamma_1^*$ ($x_1 \rightarrow 1$)。

2. 从汽液平衡准则证明式 (2-64) 和式 (2-65)。

参 考 文 献

- [1] Wilson G. M., J. Am. Chem. Soc., 86, 127 (1964)
- [2] Renon H and Prausnitz J. M., AIChE J., 14, 135 (1968)
- [3] Abrams, D. S., and Prausnitz, J. M., AIChE J., 21, 116 (1975)
- [4] Fredenslund A, Gmehling J., Rasmussen P., "Vapor-liquid Equilibria using UNIFAC, a Group-Contribution Method", 1977
- [5] Kojima K., Tochigi K., "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method", Kodansha Ltd., Tokyo, 1979
- [6] Gmehling J., Rasmussen P., Fredenslund A, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 21, 118 (1982)
- [7] Gmehling J., Weidlich U., Fluid Phase Equilibria, 27, 171 (1986)
- [8] Larsen B. L., Rasmussen P., Fredenslund A, Ind. Eng. Chem. Res. 26, 2274 (1987)
- [9] Oishi T., Prausnitz J. M., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 17, 333 (1978)
- [10] Sander B., Skjold-Jorgensen S., Rasmussen P., Fluid Phase Equilibria, 11, 105 (1983)
- [11] Dang D., Tassios D., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 25, 22 (1986)

第5章 非均相系统的热力学性质计算

5.1 引言

在第3章中,我们已经掌握了均相性质的计算原理和方法,又在第4章中讨论了相平衡原理,在这些原理的基础上,结合第2章介绍的状态方程模型和第4章介绍的活度系数模型,就能完成各种热力学性质计算了。

由第1章的图1-2知,一个非均相系统可以分解成为若个均相敞开系统,当达到相平衡状态时,这若干个敞开系统能视为均相封闭系统。所以,非均相系统的热力学性质计算包括两个部分:确定平衡状态和计算互成平衡的各个相的性质。

本章的最主要的工作是确定相平衡,一旦平衡状态确定后,各相的性质计算就属于均相性质的范畴。

不同的非均相系统包含了不同的相平衡,典型的有汽液平衡(VLE)、液液平衡(LLE)、固液平衡(SLE)等等,虽然相平衡的类型不同,但计算的原理和方法是类似的,学习中应注意灵活掌握,触类旁通。本章以汽液平衡系统的热力学性质计算为重点,并对其他类型的相平衡进行适当讨论。

纯物质的汽液平衡已经在第3章中讨论。

对于混合物,相平衡关系主要是指 T , p 和各相的组成,作为非均相系统的性质,还应包括互成平衡的各相的其他热力学性质,它们的计算需要将混合物的相平衡准则与反映混合物特性的模型(状态方程+混合法则或活度系数模型)结合起来。

Gibbs-Duhem是混合物中各组分的偏摩尔性质的约束关系,不仅能检验偏摩尔性质的模型,而且,由于有些偏摩尔性质(如 $\ln \gamma_i$)与混合物的相平衡数据相联系,所以,在相平衡数据的检验和推算中也有重要作用。本章的内容主要有:

- (1) 混合物的相图和相平衡计算;
- (2) 汽液平衡数据的一致性检验;
- (3) 热力学性质的推算和预测。

5.2 混合物的汽液平衡

混合物的汽液平衡是本章的重点,汽液平衡是实际应用中涉及最多的相

平衡,也是研究得最多、最成熟的一类相平衡。其他类型的相平衡(如液液平衡、气体在溶剂中的溶解平衡、固液平衡等)的原理与汽液平衡有一定的相似性。

一个由 N 个组分组成的两相(如汽相 V 和液相 L ,见图 5-1)系统,在一定 T 、 p 下达到汽液平衡。该两相平衡系统的基本的强度性质是 T , p , 汽相组成 y_1, y_2, \dots, y_{N-1} (因为 $\sum y_i = 1$) 和液相组成 x_1, x_2, \dots, x_{N-1} (因为 $\sum x_i = 1$), 共有 $2 + (N-1) + (N-1) = 2N$ 个。

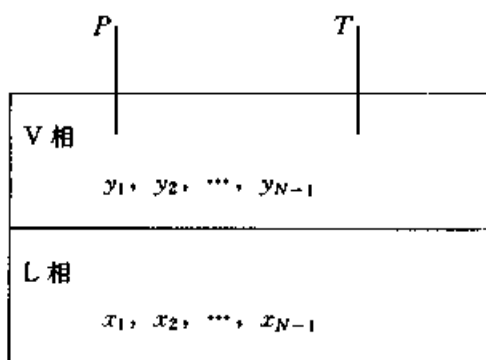


图 5-1 混合物的汽液平衡系统

由相律知, N 元的两相平衡系统的自由度是 $f = N - 2 + 2 = N$, 若给定 N

个独立变量,其余的 N 个强度性质就能确定下来,这就是汽液平衡计算的主要任务。一旦完成了汽液平衡计算,那么,该非均相系统中的任何一个相的其他热力学性质就很容易计算了,因为平衡状态下的非均相系统中的各个相都可以作为均相系统处理。

在介绍相平衡计算之前,有必要先来讨论一下汽-液相图。相图的内容不仅有重要的实际意义,而且有助于理解相平衡及计算。

5.2.1 混合物的汽-液相图

第 2 章介绍的 p - T 图或 p - V 图就包含了纯物质的汽-液相图。混合物的汽-液相图中,由于增加了组成变量,故要复杂一些。

相律提供了确定系统所需要的强度性质数目。以二元汽、液相混合物为例,其基本的强度性质是 (T, p, x_1, y_1) , 系统的自由度为 $f = 2 - M + 2 = 4 - M$ (M 是相的数目), 系统的最小相数为 $M = 1$, 故最大自由度是, $f = 3$, 表明最多需要 3 个强度性质来确定系统。这样,二元汽-液相图就要表达成三维立体曲面形式。

为了便于用二维相图来研究问题,习惯上,增加一个对强度性质限制条件(常有等温条件或等压条件,有时也用定组成相图),此时系统的自由度为 $f = 3 - M$ 。在单相区, $M = 1$, $f = 2$, 系统状态可以表示在二维平面上;在汽液共存时, $M = 2$, $f = 1$, 故汽液平衡关系就能表示成曲线。

在固定压力条件下,单相区的状态可以表示在温度~组成的平面上,汽液平衡关系可以表示成温度~组成 ($T \sim x_1$ 和 $T \sim y_1$) 的曲线[图 5-2 (a) 中所示的是等压二元相图];

在固定温度条件下,单相区的状态可以表示在压力~组成的平面上,汽液平衡关系可以表示成压力~组成 ($p \sim x_1$ 和 $p \sim y_1$) 的曲线[如图 5-3 (a) 中

所示的是等温二元相图];

另外, 在应用中, 无论是等压力条件还是等温条件下, 二元汽液平衡关系还可以表示成 x_1-y_1 曲线 (如图 5-2 (b)、图 5-3 (b) 所示)。

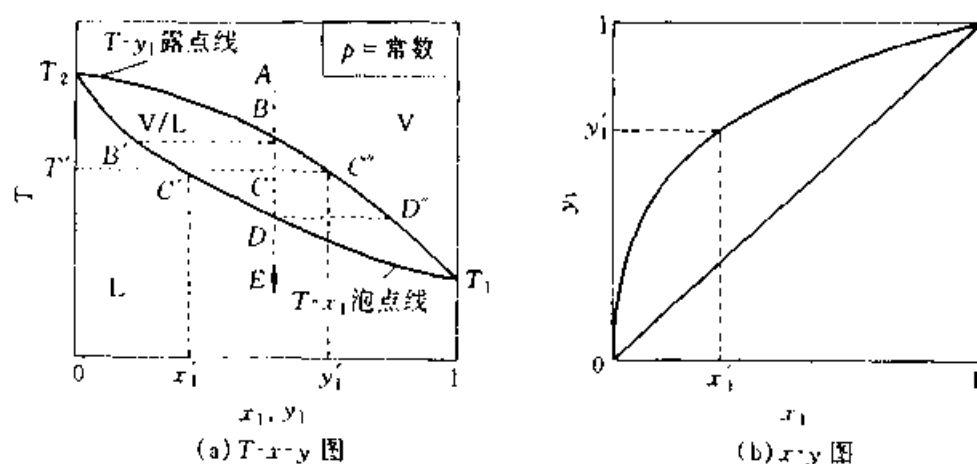


图 5-2 等压二元系统的相图

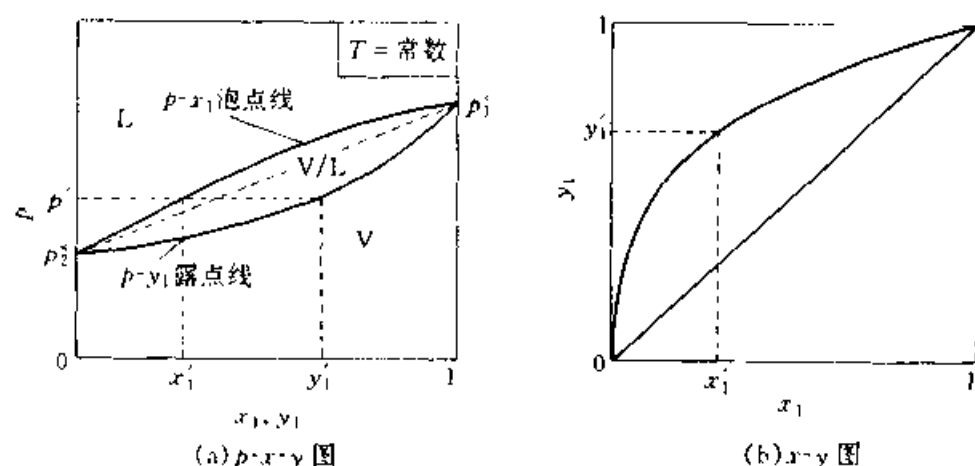


图 5-3 等温二元系统的相图

在图 5-2 和图 5-4 中, 按照习惯, 将二元系统中的低沸 (高挥发性) 组分作组分 1, 而高沸 (低挥发性) 组分作组分 2。

由图 5-2 知, T_1 和 T_2 是纯组分在给定压力 p 下的沸点。连接 T_1, T_2 的两条曲线中, 上面的称为露点线, 表示了平衡温度与汽相组成的关系 $T-y_1$; 而下面的曲线是泡点线, 表示平衡温度与液相组成的关系 $T-x_1$ 。可以认为, 露点线上的任何一点都是代表该点汽相混合物刚开始平衡冷凝 (形象地说, 刚产生第一个与汽相成平衡的小液滴, 又不至于引起汽相组成改变) 的状态; 而泡点线上的任何一点是代表了该点的液相混合刚开始平衡汽化 (形象地说, 刚产生第一个与液相成平衡的小气泡, 又不引起液相组成的变化) 的状态。

图 5-2 (a) 的 $T-x-y$ 图被露点线和泡点线划分成了汽相区 V、液相区 L

和汽液共存区 V/L。图中的虚线 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$ 是表示处于汽相区的定组成混合物 A 在等压条件下降温的过程，系统状态沿虚线向下与露点线相交时（交点 B 是露点），产生的平衡液相是 B' 点；当降温至 C 点时，产生的平衡汽、液相分别是 C'' 、 C' 点（但系统的总组成是不变的，C、 C'' 、 C' 点的量和组成符合杠杆规则）；当所有的汽相全部冷凝时（即泡点 D），与此成平衡的汽相是 D'' ；此后系统将在液相区继续降温至 E 点。同样，也可以对混合液相的加热过程进行描述。

要注意的是，混合物的相变过程与纯物质的情形有所不同，如在等压条件下，混合物的相变过程一般是变温过程，而纯物质是等温过程。

图 5-2 (b) 的 x - y 曲线是汽液平衡的另一种表达形式，曲线上的每一点的温度都是不同的，但是 x - y 图不能给出温度的数据。 x - y 图虽然比 T - x - y 图的信息少，但在平衡级分离中被广泛采用。由上面的相图知，平衡的汽、液相的组成是有差异的，多数情况下，混合物的汽化使得轻组分在汽相得到富集，重组分在液相得到富集（但不是所有的系统都是这样），所以，汽液平衡是蒸馏平衡级分离的基础。

在图 5-3 (a) 中，同样表示出了纯组分蒸汽压、泡点线、露点线、汽相区、液相区、汽液共存区等，可以自行对照图 5-2 (a) 进行一一讨论。相图的内容是相当丰富的，这里所介绍的是一些常见的汽-液相图。

值得指出的是，在图 5-3 (a) 中，连接 p_2^s 和 p_1^s 的斜虚线实际上代表了理想系统（汽相是理想气体混合物，液相是理想溶液）的泡点线，因为理想系统的泡点线方程为

$$p = py_1 + py_2 = p_1^s x_1 + p_2^s x_2 = p_2^s + (p_1^s - p_2^s) x_1$$

分子间的相互作用使实际系统与理想系统产生了偏差，如图 5-3 (a) 所示的泡点线位于理想系统的泡点线上方，但不产生极值，我们称之为一般正偏差系统；有些系统的泡点线可能位于理想系统的泡点线下方而又不产生极小值，称为一般负偏差系统；随着分子间相互作用的增强，真实系统偏离理想系统的程度增大，以致于在泡点线上产生极值点，称为共沸点。在共沸点，泡点线与露点线相切，汽相组成与液相组成相等，并称为共沸组成，即 $x_i^{ns} = y_i^{ns}$ ，由此可见，不能通过简单蒸馏方法来提纯共沸混合物。

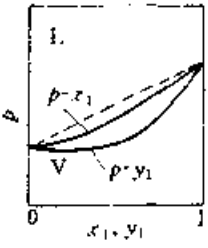
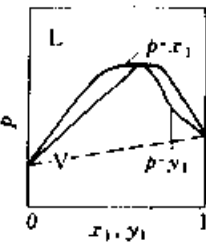
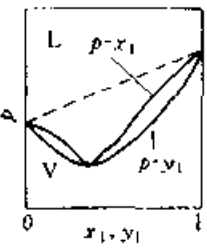
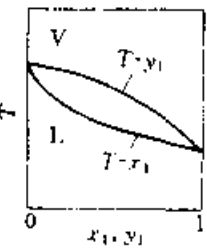
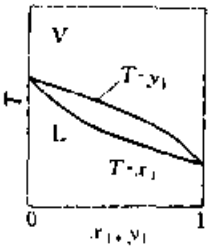
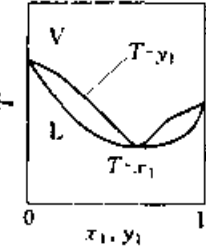
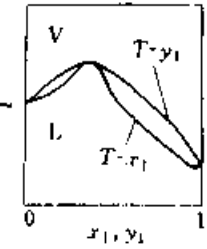
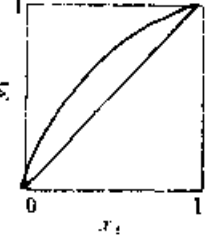

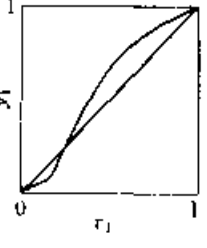
共沸点液相的性质与纯液体有一点相似，如能在等温等压下汽化，但又有区别，如共沸点不是纯物质，而是混合物，共沸组成会随着 T 或 p 而变化。

共沸点分为两种，即最高压力共沸点和最低压力共沸点。对于 p - x - y 图上的最高压力共沸点，一般也会表现为 T - x - y 图上的最低温度共沸点。同样， p - x - y 图上的最低压力共沸点，一般也会表现为 T - x - y 图上的最高温度共沸点。

根据真实系统与理想系统偏差的不同，液相互溶系统的泡点线和露点线

常分为四类，分别见表 5-1。

表 5-1 真实系统与理想系统偏差的分类

偏差类型	一般正偏差	一般负偏差	最高压力共沸点	最低压力共沸点
$p-x-y$ 图	如图 5-3 (a) 所示			
$T-x-y$ 图				
$x-y$ 图	图 5-3 (b)			
$p-x-y$ 图上的特征	泡点线位于理想系统泡点线之上, 但没有极值 $p > \sum p_i^s x_i$ $\gamma_i \geq 1$	泡点线位于理想系统泡点线之下, 但没有极值 $p < \sum p_i^s x_i$ $\gamma_i \leq 1$	泡点线位于理想系统泡点线之上, 并有极大值 $p^{\text{az}} = p_{\text{max}}$ $x_1^{\text{az}} = y_1^{\text{az}}$	泡点线位于理想系统泡点线之下, 并有极小值 $p < \sum p_i^s x_i$ $p^{\text{az}} = p_{\text{min}}$ $x_1^{\text{az}} = y_1^{\text{az}}$

若同种分子间的相互作用大大超过异种分子间的相互作用，汽液平衡系统中的液相可能出现部分互溶（即分层为两个液相）的情况，此时，系统实际上是汽-液-液三相平衡，如常压下的丁醇（1）-水（2）系统就是一例。由于汽液液平衡时 $M=3$ ，在等温或等压条件下 $f=0$ ，相图上的汽-液-液平衡关系是一个三相点。如图 5-4 (a) 就是液相部分互溶系统的相图。其中， $a-c-b$ 的直线代表是汽-液-液三相平衡温度，在此温度之上，存在着两个局部范围的汽液平衡，在此温度之下，是液液平衡。图 5-4 (b) 是汽液液平衡的 $x-y$ 曲线（注意：在 $x_1^a < x_1 < x_1^b$ 范围内，液相组成没有意义，因为在该范围内是非均相的液相系统）。

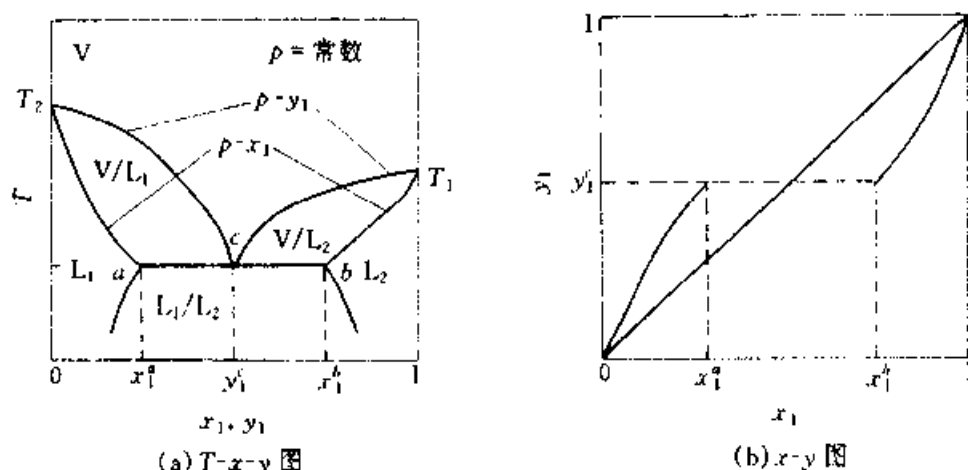


图 5-4 二元部分互溶系统的等压相图

5.2.2 汽液平衡的准则和计算方法

解决相平衡问题的基础是平衡准则，对于含 N 个组分的汽液混合物系统，从式 (4-63) 得到如下的混合物汽液平衡准则

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (5-1)$$

并在第 4 章中，我们已经掌握了组分逸度 \hat{f}_i 的计算方法。

若汽、液相的组分逸度都是用组分逸度系数来计算，即 $\hat{f}_i^v = p y_i \hat{\varphi}_i^v$ 和 $\hat{f}_i^l = p x_i \hat{\varphi}_i^l$ [见式 (4-61)]，则式 (5-1) 的汽液平衡准则转化为以组分逸度系数来表示

$$\hat{\varphi}_i^v y_i = \hat{\varphi}_i^l x_i \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (5-2)$$

其中，汽、液相的组分逸度系数可以用一个适合于汽、液两相的状态方程和混合法则来计算，人们将这种基于一个状态方程模型来描述汽液平衡的方法称为状态方程法，或简称 EOS 法。EOS 法要求状态方程能同时适用于汽、液两相。

我们还介绍了另一种用活度系数计算组分逸度的方法，这种方法特别适用于液相，即 $\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^l x_i \gamma_i$ [见式 (4-81)]。在处理汽液平衡时，若汽相的组分逸度用状态方程和混合法则计算（这时只要求气体状态方程），而液相的组分逸度用活度系数计算，则平衡关系式 (5-1) 可以表示为

$$p \hat{\varphi}_i^v y_i = \hat{f}_i^l x_i \gamma_i \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (5-3)$$

这种用状态方程和活度系数两个模型来处理汽液平衡的方法称为状态方程+活度系数法，或简称 EOS+ γ 法。

有些情况下，需要采用不对称归一化的活度系数，即 $\hat{f}_i^l = H_{i, \text{Solvent}} x_i \gamma_i^*$ [见式 (4-86)]，这时，汽液平衡关系为 $p \hat{\varphi}_i^v y_i = H_{i, \text{Solvent}} x_i \gamma_i^*$ ($i=1, 2, \dots, N$)。

采用何种模型来计算混合物的组分的逸度，主要由系统的特征决定。

式 (5-2) 和式 (5-3) 都是混合物的汽液平衡的表达形式, 另外, 还可用汽液平衡常数 K_i 来表示, 对混合物汽液平衡系统的任一个组分 i , K_i 的定义是

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (5-4)$$

若将式 (5-2) 与式 (5-4) 结合, 得

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^l}{\hat{\phi}_i^v} \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (5-5)$$

若将式 (5-3) 与式 (5-4) 结合, 得

$$K_i = \frac{f_i^l \gamma_i}{p \hat{\phi}_i^v} \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (5-6)$$

汽液平衡常数其实并不是一个常数, 而一般是 T , p 和组成的函数。

5.2.3 汽液平衡计算类型

5.2.2 中已经指出, N 元汽液平衡系统的自由度是 N , 指定 N 个独立变量后, 系统将被唯一地确定下来。汽液平衡计算的目的是从指定的 N 个独立变量, 确定其余基本的从属变量。

指定 N 个独立变量的方案不同, 构成了不同的汽液平衡计算类型。常见的汽液平衡计算类型见表 5-2, 并且, 我们可以从定组成混合物的 p - T 相图 (见图 5-5) 上来分析不同的汽液平衡计算类型之间的关系。

表 5-2 常见的汽液平衡计算类型

计 算 类 型	独 立 变 量	待确定的基本的从属变量
等温泡点计算	$T, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}$	p, y_1, y_2, \dots, y_N
等压泡点计算	$p, x_1, x_2, \dots, x_{N-1}$	T, y_1, y_2, \dots, y_N
等温露点计算	$T, y_1, y_2, \dots, y_{N-1}$	p, x_1, x_2, \dots, x_N
等压露点计算	$p, y_1, y_2, \dots, y_{N-1}$	T, x_1, x_2, \dots, x_N
闪蒸计算	$T, p, z_1, z_2, \dots, z_{N-1}$	$x_1, x_2, \dots, x_N; y_1, y_2, \dots, y_N$ 和 q

图 5-5 是定组成混合物的 p - T 相图。两条倾斜的曲线在混合物的临界点 C 点平滑连接。上方的曲线代表了饱和液相 (即泡点轨迹), 曲线的上方是过冷液体 L ; 下方的曲线代表了饱和汽相 (即露点轨迹), 曲线的下方是过热汽体 V 。

注意: 图 5-5 中的泡点线和露点并没有互成平衡的关系, 只是分别表示定组成的液相区或汽相区及其饱和状态随着 T , p 的变化。

过冷液相区的任一点液体 L , 在等压 p_1 下加热时, 其状态以水平方向右移, 当到达饱和液相点 $B(p_1, T_B)$, 将开始汽化, 但当刚产生第一个小汽泡时,

液相组成几乎没有变化, 此时汽泡与液相成汽液平衡, 求等压条件下与已知液相成平衡的小汽泡的组成和平衡温度就是等压泡点计算。若在等压条件下继续升温 (随着汽化过程的进行, 系统温度不断上升, 这与纯物质的汽化不同), 状态仍按水平右移, 如到达 M 点 (p_1, T_M), 此过程中液体逐渐汽化成为汽相, 不但汽、液相的量, 而且汽、液相的组成都是在不断地变化 (但系统的总组成

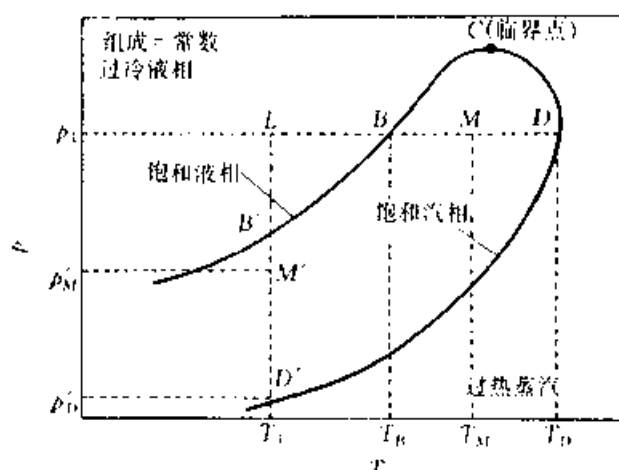


图 5-5 定组成混合物的 p - T 相图

不变)。当汽化到只剩最后一小滴液体时, 即到达 D 点 (p_1, T_D), 汽相 (即饱和汽相) 的组成将等于原来液相 (L 点) 的组成, 且汽相的量也是等于原来液相 (L 点) 的量, 但最后一小滴液体的组成已经与原来液相的组成完全不同了, 此时汽相与小液滴成汽液平衡, 求在等压条件下与已知汽相成平衡的小液滴的组成和平衡温度就是等压露点计算。若饱和汽体继续升温, 则进入过热气体区。

同样, 若 L 点液体沿等温条件进行减压操作, B' 点的汽液平衡就是等温泡点计算问题, D' 点的汽液平衡就是等温露点计算问题。请自行分析。

原则上, 对于混合物系统的同一状态点, 以上的四种汽液平衡计算的结果是等价的, 因为它们都满足同样的平衡准则, 所不同的是给定了不同的独立变量。

表 5-2 中的五种汽液平衡计算类型中, 第一、二类型是泡点计算。即确定某一组成的液体混合物在一定压力的沸点 (泡点) 或一定温度下的蒸汽压, 以及平衡汽相组成。表 5-2 所示的 $N+1$ 个基本的从属变量可以从式 (5-1) (N 个方程) 和汽相组成的归一化方程

$$\sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad (5-7)$$

联列求解出来。

表 5-2 中的第三、四类型是露点计算, 即确定某一组成的汽体混合物在一温度下的露点压力或一定压力下的露点温度, 以及平衡液相组成。表 5-2 所示的 $N+1$ 个从属变量也是从式 (5-1) 与液相组成的归一化方程

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (5-8)$$

联列求解得到。

第五类型是闪蒸计算。闪蒸的名词来源于：液体流过阀门等装置，由于压力突然降低而引起急骤蒸发，产生部分汽化，形成互成平衡的汽、液两相（也可以是汽相产生部分冷凝）。在图 5-5 中，位于泡点线与露点线之间的状态点，如 $M(p_1, T_M)$ 或 $M'(p_M, T_1)$ ，就是某定组成的混合物，在一定的温度、压力下，部分汽化（或部分冷凝的情况），蒸汽计算的目的是确定汽化（或冷凝）分数和平衡汽、液相组成。

在 T, p 条件下，总组成为 z_i 的混合物分为相互成平衡的汽、液两相，闪蒸计算的目的是确定汽、液相组成 (x_i, y_i) 及汽相分数 $\left[\eta = \frac{V}{V+L}\right]$ 。

比较泡点计算、露点计算和闪蒸计算可知，在泡点时，液相组成等于总组成，汽相分数等于 0；在露点时，汽相组成等于总组成，汽相分数等于 1；闪蒸时，汽、液相组成与总组成均不相等，汽相分数在 0 和 1 之间。

由表 5-2 知，闪蒸计算输入了 $N+1$ 个强度性质，较相律所规定的独立变量数多了一个，（这里多增了一个强度性质是为了计算的方便）。输出结果中，除了两相组成之外，还有另外一个性质，即汽相分数 η ，共有 $2N+1$ 个未知量，它们是从汽液平衡准则式 (5-1) 和物料平衡方程

$$z_i = x_i(1-\eta) + y_i\eta \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (5-9)$$

及归一化方程

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad \text{或} \quad \sum_{i=1}^N y_i = 1 \quad (5-10)$$

组成的 $2N+1$ 个方程组联列求解。

例题 5-1 一个总组成分别是 $z_1=0.45$, $z_2=0.35$, $z_3=0.20$ 的苯(1)-甲苯(2)-乙苯(3)的混合物，在 373.15K 和 0.09521MPa 下闪蒸，求闪蒸后的汽相分数和汽、液组成。

解：由于三个组分的分子大小和极性差别不是很大，可以将液相作为理想溶液处理。又因为系统的压力不高，故又将汽相看作理想气体混合物。所以，这是一个近似的理想系统。故汽液平衡准则可以简化为

$$\hat{f}_i^v = p y_i \quad \text{和} \quad \hat{f}_i^l = f_i x_i = p_i^s x_i$$

由式 (5-1) 得到汽液平衡常数

$$K_i = y_i/x_i = p_i^s/p$$

查附录 A-2 的 Antoine 方程常数，并由 Antoine 方程计算出各组分在 373.15K 时的饱和蒸汽压分别是

$$p_1^s = 0.18005, p_2^s = 0.07417, p_3^s = 0.03426 (\text{MPa})$$

计算出在 373.15K 和 0.09521MPa 下各组分的汽液平衡常数分别是

$$K_1=1.8911, K_2=0.7790, K_3=0.3598$$

由物料平衡式 (5-9) 与汽液平衡关系 $y_i=K_i x_i$ 结合, 消除变量 x_i , 得

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 + \eta(K_i - 1)} \quad (i=1, 2, 3)$$

代入式 (5-10) 的汽相组成的归一化方程, 得到仅含未知数 η 的方程式

$$\sum_{i=1}^3 \frac{z_i K_i}{1 + \eta(K_i - 1)} = 1$$

代入有关数据得

$$\frac{0.45 \times 1.8911}{1 + 0.8911\eta} + \frac{0.35 \times 0.779}{1 - 0.221\eta} + \frac{0.20 \times 0.3598}{1 - 0.6402\eta} = 1$$

由试差法求出汽相分数为 $\eta \approx 0.505$, 并代入上面的 y_i 的表达式得到

$$y_1=0.587, y_2=0.307, y_3=0.106$$

再由 $x_i=y_i/K_i$ 得

$$x_1=0.31, x_2=0.394, x_3=0.296$$

由于本题是近似的理想系统, 才使得平衡常数 K_i 的计算简化, 且仅与 T 、 p 有关, 而与组成无关。对于非理想系统, 其 K_i 是 T 、 p 和组成的函数, 需要用更真实的模型来计算, 如 EOS 法或 EOS+ γ 法等都是计算 K_i 的有效方法。

5.2.4 状态方程法 (EOS 法) 计算混合物的汽液平衡

基于 EOS 法的汽液平衡准则是式 (5-2)。由于逸度系数 $\hat{\phi}_i^v$ 是 T 、 p 和 y_i 的函数, 而 $\hat{\phi}_i^l$ 是 T 、 p 和 x_i 的函数。对于 N 元混合物, 有 T 、 p 、 x_i 和 y_i ($i=1, 2, \dots, N-1$) 共 $2N$ 个基本的强度性质, 指定 N 个独立变量时, 其余的 N 个强度性质通过求解式 (5-2) 的 N 个方程得到。非线性方程组求解必须采用借助于计算机由数值方法完成。其中, $\hat{\phi}_i^v$ 和 $\hat{\phi}_i^l$ 用 SRK、PR、MH-81 等状态方程及其混合法则计算, 其表达式见第 4 章的表 4-2。

状态方程法计算混合物汽液平衡的主要步骤如下:

(1) 选定的一个能适用于汽、液两相的状态方程, 并结合混合法则推导出组分逸度系数 $\hat{\phi}_i$ 的表达式 (它能用于汽、液两相的组分逸度的计算);

(2) 由纯组分的有关参数得到各纯组分的状态方程常数, 并得到混合物的相互作用参数;

(3) 由迭代法求解汽液平衡准则方程组。

在迭代过程中, 涉及到各组分状态方程的常数计算、混合物的常数计算、体积根的求取、逸度系数的计算和汽液平衡方程组的迭代等计算单元, 这些单元计算往往要重复进行, 通常将它们编写成为子程序, 供反复调用。在热力学性质计算软件中, 包含了 PR 方程计算汽液平衡内容, 供解题和其他

应用。

现以表 5-1 中第一类型的等温泡点计算为例说明, 所用模型是 PR 方程, 计算过程见框图 5-6。

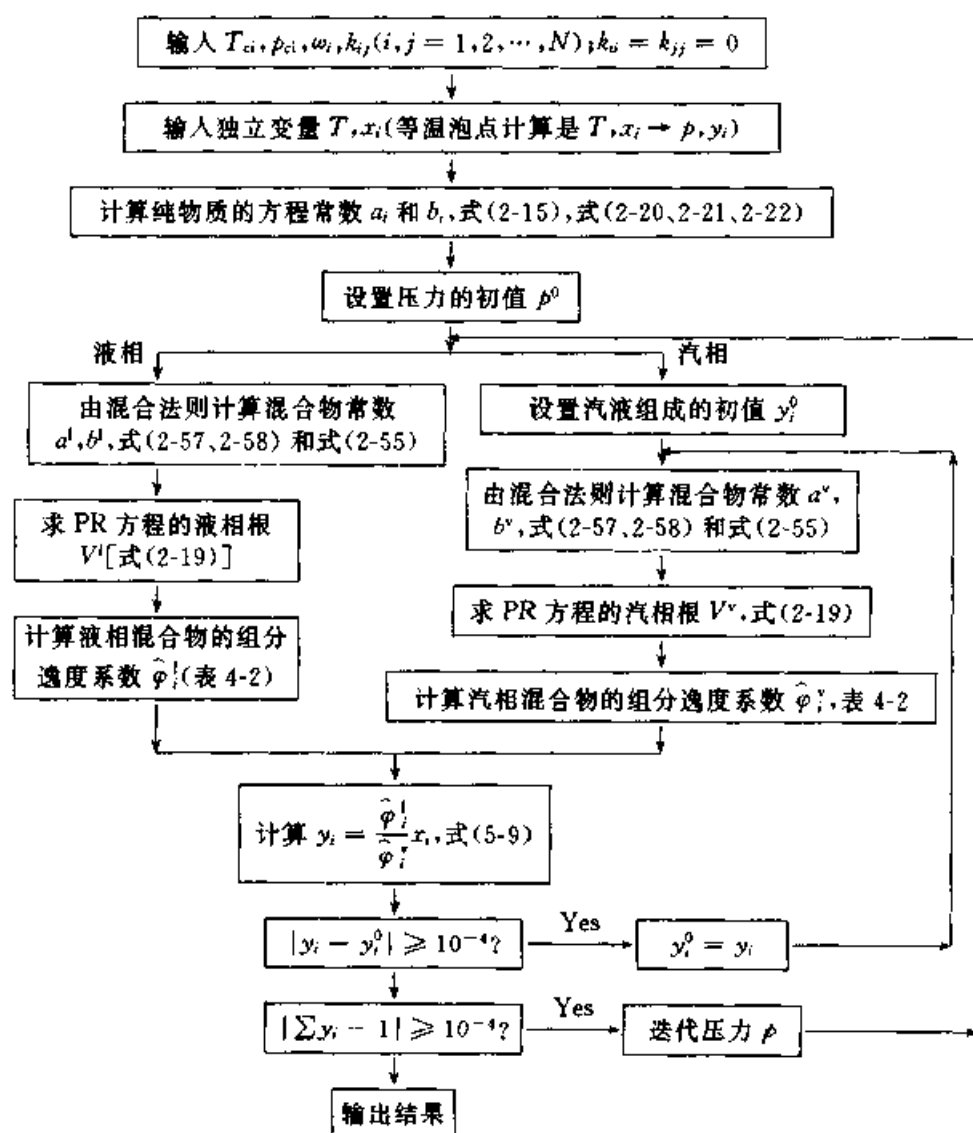


图 5-6 用 PR 方程进行等温泡点计算的框图

实际上, 汽液平衡的计算过程就是求由式 (5-2) 和式 (5-7) 组成的方程组的解。以上框图中有两个迭代循环, 当内循环的条件满足时, 使式 (5-2) 的等逸度准则近似成立; 当外循环满足条件时, 使式 (5-7) 的汽相组成归一化条件近似成立。当两个循环的条件同时满足时的 T 和 y_i , 才是方程组式 (5-2) 和式 (5-7) 的近似解。

在等温泡点计算中, 首先要估计 p 和 y_i 的初值, 如有可能, 可以采用实验值作为初值, 也可从理想系统汽液平衡关系来估计

$$p^0 = \sum_{i=1}^N x_i p_i^s \quad \text{和} \quad y_i^0 = x_i p_i^s / \sum_{j=1}^N x_j p_j^s \quad (5-11)$$

另外, y_i 的迭代采用最新的计算值, p 的迭代式用下列经验递推式

$$p_{(n+1)} = p_{(n)} \cdot \sum_{i=1}^N y_{i(n)} \quad (5-12)$$

对于汽液平衡的其他三种计算类型, 有类似的迭代过程, 关键是要求解平衡准则和组成归一化方程组。如图 5-7 中给出了用 PR 方程进行等压露点计算的框图。其余两种计算类型可试着自行设计。在具体计算中还涉及许多实际经验, 只有应用, 才能掌握。在热力学性质计算软件中, 编写了用 PR 方程进行四种类型的汽液平衡计算, 并能演示迭代过程。

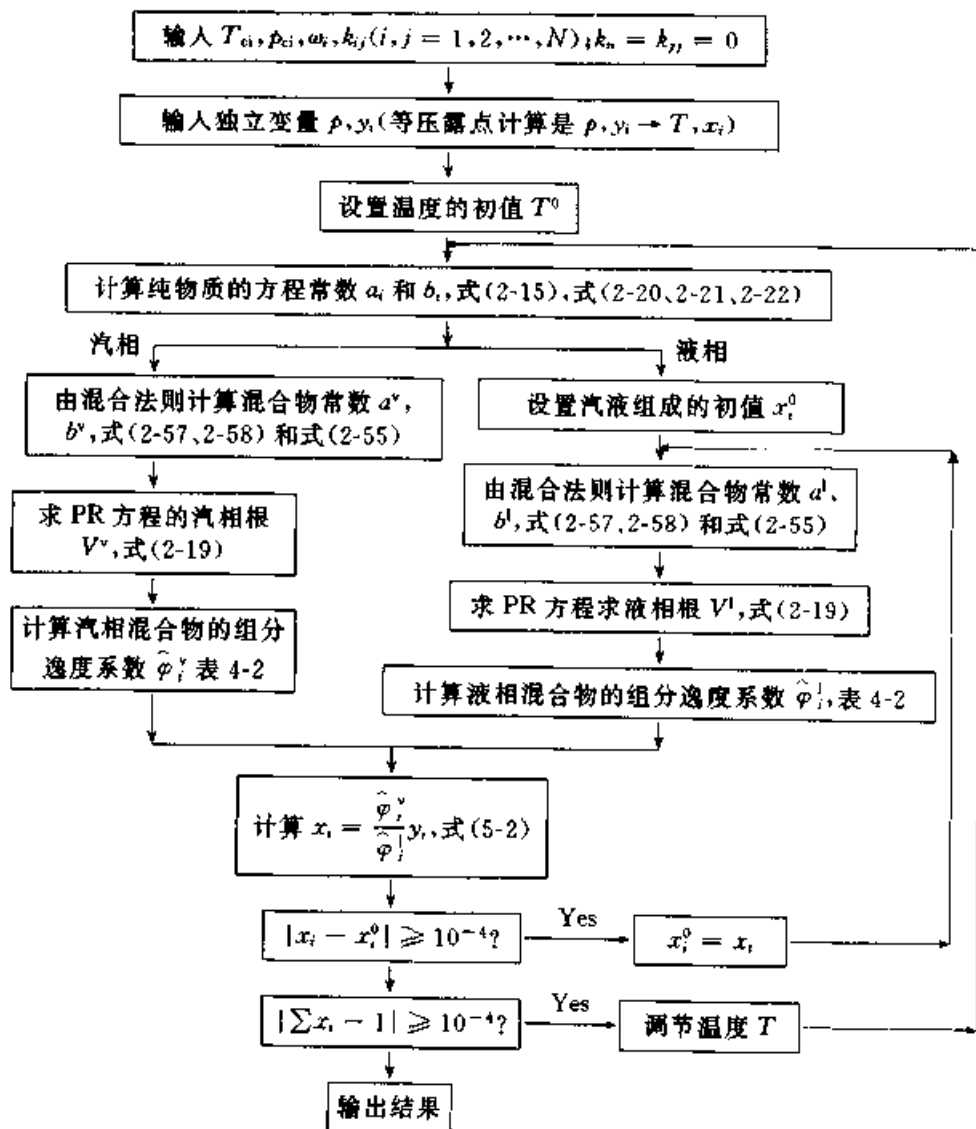


图 5-7 用 PR 进行等压露点计算的框图

5.2.5 关于相互作用参数

混合法则中的相互作用参数 k_{ij} 一般是从混合物的实验数据拟合得到 (以上框图中的 k_{ij} 是预先给定的)。如已知 N 元混合物的 Np 点汽液平衡数据, 通过求下列目标函数之一的极小值, 就能得到 k_{ij} 的值。目标函数是关于相互作用参数的非线性方程, 用数学上的优化法获得其极小时的相互作用参数值, 具

体内容不在本课程中介绍。

$$\text{逸度: } OB_1 = \sum_{j=1}^{NP} \sum_{i=1}^N |\ln \hat{f}_i^v - \ln \hat{f}_i^l|_j = \sum_{j=1}^{NP} \sum_{i=1}^N \left| \ln \frac{\hat{\phi}_i^v y_{iexp}}{\hat{\phi}_i^l x_{iexp}} \right|_j$$

$$\text{组成: } OB_2 = \sum_{j=1}^{NP} \sum_{i=1}^N |y_{ical} - y_{exp}|_j$$

$$\text{压力或沸点: } OB_3 = \sum_{j=1}^{NP} \left| 1 - \frac{p_{cal}}{p_{exp}} \right|_j \quad \text{或} \quad \sum_{j=1}^{NP} |T_{cal} - T_{exp}|_j$$

$$\text{组合: } OB_4 = \lambda \cdot OB_2 + OB_3 (\lambda \text{ 是加权因子})$$

目标函数的选取一般要考虑计算目的和计算上的方便,如用 OB_1 , 计算目标函数时,不必进行平衡组成、 T 或 p 的迭代,故计算简单迅速;采用 OB_2 是以得到与实验的汽相组成最吻合的结果为目的; OB_3 是以得到与实验压力或沸点最吻合的计算值为目的; OB_4 则同时考虑了组成、压力或沸点的准确性。

多数的状态方程和混合法则,如 PR 方程及式 (2-55)、式 (2-57) 和式 (2-58) 的混合法则,适用于多元系统,原则上能从二元相互作用参数推算多元系统的汽液平衡,但有时会使推算的精确度有所下降。主要原因是状态方程和混合法则还不十分完善。

例题 5-2 试用 PR 方程计算例表 5-1 所列的 $\text{CO}_2(1)$ -正丁烷(2)液体混合物的泡点压力和汽相组成,并比较相互作用参数 $k_{12}=0.12$ 和 $k_{12}=0$ 两种情况的结果。

例表 5-1 $\text{CO}_2(1)$ -正丁烷(2)液体混合物

$T=273.15\text{K}$ 时的组成 x_1											
0.000	0.030	0.057	0.094	0.200	0.334	0.398	0.469	0.681	0.804	0.911	1.000

解: 二元系统的汽液平衡系统的自由度是 2, 给定了两个独立变量 T, x_1 , 系统的状态就确定下来了。这是一个等温泡点计算问题。由式 (5-2) 的二元形式和汽相组成归一化方程得

$$\begin{cases} \hat{\phi}_1^v y_1 = \hat{\phi}_1^l x_1 \\ \hat{\phi}_2^v y_2 = \hat{\phi}_2^l x_2 \\ y_1 + y_2 = 1 \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{cases} y_1 = \hat{\phi}_1^l x_1 / \hat{\phi}_1^v \\ y_2 = \hat{\phi}_2^l x_2 / \hat{\phi}_2^v \\ y_1 + y_2 = 1 \end{cases}$$

由此可以解出一定 T, x_1 下的 p, y_1, y_2 这三个基本的从属变量 (由 T, p, x_1, x_2, y_1, y_2 就能计算汽、液两相的所有热力学性质了)。

在 EOS 法中,需要输入纯组分的临界温度,临界压力,偏心因子,以计算各组分的 PR 方程常数,查附录 A-2,并将有关数据列于例表 5-2(数值同于例表 3-6)。

例表 5-2 纯组分的临界温度、临界压力、偏心因子

组分(i)	T_c/K	p_{ci}/MPa	ω_i
正丁烷(1)	425.18	3.797	0.193
$\text{CO}_2(2)$	304.19	7.398	0.228

状态方程计算混合物性质时需要相互作用参数, 如对于 PR 方程

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (2-19)$$

及混合法则 (以液相为例, 对于汽相的混合法则, 将 x 换成 y)

$$a = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) = x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 a_{12} + x_2^2 a_2$$

$$a_{12} = a_{21} = \sqrt{a_1 a_2} (1 - k_{12})$$

$$b = \sum_{i=1}^2 x_i b_i = x_1 b_1 + x_2 b_2$$

和组分逸度系数 (以液相为例, 对于汽相的逸度系数, 将 x 换成 y , 并采用汽相的 V , a , b)

$$\begin{aligned} \ln \hat{\phi}_1^l &= \frac{b_1}{b} \left(\frac{pV}{RT} - 1 \right) - \ln \frac{p(V-b)}{RT} + \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \\ &\quad \times \left[\frac{b_1}{b} - \frac{2}{a} (x_1 a_1 + x_2 a_{12}) \right] \ln \left[\frac{V + (\sqrt{2} + 1)b}{V - (\sqrt{2} - 1)b} \right] \\ \ln \hat{\phi}_2^l &= \frac{b_2}{b} \left(\frac{pV}{RT} - 1 \right) - \ln \frac{p(V-b)}{RT} + \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \\ &\quad \times \left[\frac{b_2}{b} - \frac{2}{a} (x_1 a_{21} + x_2 a_2) \right] \ln \left[\frac{V + (\sqrt{2} + 1)b}{V - (\sqrt{2} - 1)b} \right] \end{aligned}$$

都与 k_{12} 有关, 本例题中经给定了 k_{12} 的值。

计算过程按照图 5-6, 需要借助计算机才能完成, 用软件计算时, 首先要输入独立变量 T , x_1 、临界参数 T_c , p_{ci} , ω_i 和相互作用参数 k_{12} , 便立即得到结果, 也能用软件的演示功能进行过程演示。

现以 $T=273.15\text{K}$, $x_1=0.2$ 这一点和 $k_{12}=0.12$ 为例说明计算过程。

先计算纯物质的 PR 常数

$$a_1 = 426419.3 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}, a_2 = 1927554 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b_1 = 26.65612 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, b_2 = 72.42683 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于 T, x_1 已经给定, 故液相混合物的 PR 常数 a^l, b^l 就确定了 (见例表 5-3)。

在求解方程组时, 涉及到液相的组分逸度系数 $\hat{\phi}_i^l(T, p, x_i)$, 汽相组分的逸度系数 $\hat{\phi}_i^v(T, p, y_i)$, 但它们又与一系列的中间变量联系着 (见例表 5-3 中

的第一列), 由于泡点压力 p 和汽相组成 y_1, y_2 暂时未知, 故必须赋予它们合适的初值, 才能开始迭代求解,

如用理想系统的汽液平衡关系来估计初值

$$p = p_1^s x_1 + p_2^s x_2$$

$$y_1 = p_1^s x_1 / p$$

$$y_2 = p_2^s x_2 / p$$

其中纯组分蒸汽压 p_1^s, p_2^s 的估算式已在 3.11.2 中给出。

这样, 就能从组成初值计算汽相混合物的 PR 常数 a^v, b^v , 从泡点压力初值, 得到汽相混合物的 $V^v, \hat{\phi}_1^v, \hat{\phi}_2^v$, 再从汽液平衡准则得到新的汽相组成, 和从式 (5-12) 得到新的泡点压力。若计算结果尚未同时满足

$$\begin{cases} \Delta y = |y_{1(n+1)} - y_{1(n)}| < 10^{-4} \\ \Delta p = |[y_{1(n+1)} + y_{2(n+1)}] - 1| < 10^{-4} \end{cases}$$

的收敛条件, 再重复汽相组成和泡点压力的迭代计算, 直到收敛。

现将 $x_1 = 0.2$ 这一点的迭代过程综合于例表 5-3 中 (注意, 没有列出所有的迭代轮次, 若用软件演示计算过程, 则更清楚)。

例表 5-3 等温泡点迭代过程

第 n 次迭代	1		2		3	4
$a^l = 1505993 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}, b^l = 63.27269 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$						
$p_{(n)}$	0.7832		0.7832	1.0606	1.0606
$V_{(n)}^l$	83.57		83.57		83.48	83.48
$\hat{\phi}_{1(n)}^l$	5.5940		5.5940		4.1570	4.1570
$\hat{\phi}_{2(n)}^l$	0.1353		0.1353		0.1010	0.1010
$y_{1(n)}$	0.8905	1.1647	0.8965	0.8963
$y_{2(n)}$	0.1095	0.1349	0.1039	0.1039
$a_{(n)}^v$	51623.7		863336.9		512261.0	511771.0
$b_{(n)}^v$	31.66677		40.79718		31.42463	31.40974
$V_{(n)}^v$	2694.69		2523.97		1934.56	1934.80
$\hat{\phi}_{1(n)}^v$	0.9465		0.9606		0.9276	0.9276
$\hat{\phi}_{2(n)}^v$	0.8326		0.8025		0.7786	0.7787
$y_{1(n+1)}$	1.1821		1.1646		0.8963	0.8962
$y_{2(n+1)}$	0.1300		0.1349		0.1038	0.1038
$\Delta y_{(n)}$	/		0.0001		0.0002	0.0001
$\Delta p_{(n)}$	/		0.2990		0.0001	0.0000
$\sum y_{(n+1)}$	1.3121		1.2995		1.0001	1.0000

该迭代过程与图 5-6 是一致的, 其他点的汽相组成和泡点压力结果总结在例表 5-4 中, 并与文献数据进行了比较。

值得注意:

(1) 在例表 5-4 中, 两端点的数据 (即纯物质的汽液平衡) 与例题 3-9 的结果是一致的, 可见混合物汽液平衡计算, 实际上包含了纯物质的蒸汽压或沸点计算。

例表 5-4 PR 方程计算 $\text{CO}_2(1)$ -正丁烷(2)系统 273.15K 的汽液平衡,
并与实验数据比较, $k_{12}=0.12$

文 献 数 据 ^①			计 算 结 果		误 差 ^②	
x_1	y_{exp}	$p_{\text{exp}}/\text{MPa}$	y_{cal}	$p_{\text{cal}}/\text{MPa}$	y_{dev}	$p_{\text{dev}}\%$
0.000	0.000	0.1054	0.0000	0.1051	0.0000	0.28
0.030	0.588	0.2432	0.5831	0.2560	-0.0049	5.26
0.057	0.741	0.3952	0.7241	0.3890	-0.0169	-1.57
0.094	0.826	0.5877	0.8098	0.5700	-0.0162	-3.01
0.200	0.916	1.0740	0.8962	1.0610	-0.0198	-1.21
0.334	0.920	1.5502	0.9317	1.6169	0.0117	4.30
0.398	0.932	1.8036	0.9407	1.8512	0.0087	2.64
0.469	0.942	2.0265	0.9480	2.0870	0.0060	2.99
0.681	0.963	2.6040	0.9631	2.6510	0.0001	1.80
0.804	0.974	2.8978	0.9710	2.9200	-0.0030	0.77
0.911	0.983	3.1917	0.9814	3.1795	-0.0016	-0.38
1.000	1.000	3.4855	1.0000	3.4642	0.0000	-0.61
平 均 值					0.0074	1.92

① 实验数据摘自: Nabahama K., Konishi H., Hoshino D., Hirata M., J. Chem. Eng. Japan, 7(5), 323-329(1974).

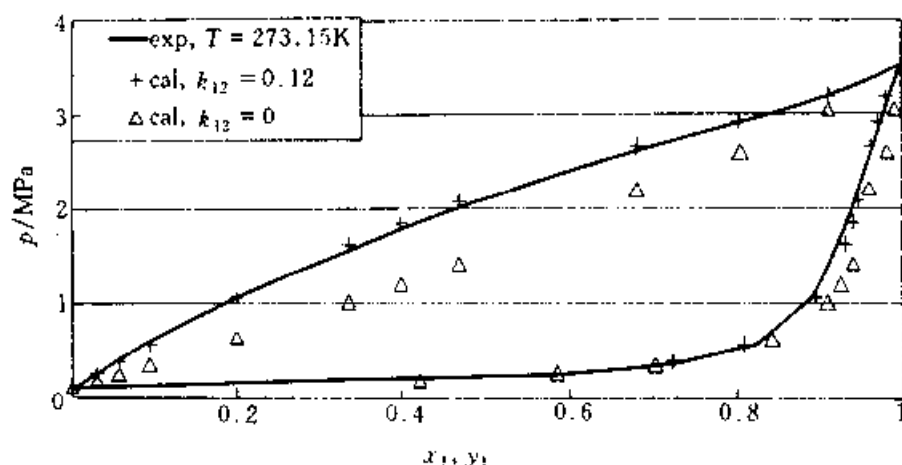
② $y_{\text{dev}} = y_{\text{cal}} - y_{\text{exp}}$; $p_{\text{dev}}\% = (p_{\text{cal}}/p_{\text{exp}} - 1) \times 100$

(2) 例表 5-4 的计算结果是根据 $k_{12}=0.12$ 计算得到的, 该相互作用参数的数值是从实验数据得到的, 故计算结果与实验值符合较好。当用 $k_{12}=0$ 也能预测出汽液平衡, 但结果不一定满意 (对于一些简单的系统, 在得不到 k_{12} 的情况下, 可以这样来预测), 现将两种不同 k_{12} 值的计算结果绘于例图 5-1 中, 可见计算结果对 k_{12} 值非常敏感。

(3) 另外, 随着数值方法和计算机软件的发展, 可能会简化汽液平衡及其他热力学性质的计算过程, 如 MATLAB 语言, 将一些方程或方程组的求根过程进行了模块化处理, 用单个语句便能完成求非线性方程或非线性方程组

的根。

(4) 请思考: 使 $T=273.15\text{K}$, $x_1=0.200$ 的饱和 $\text{CO}_2(1)$ -正丁烷(2)液体混合物在等温条件完全汽化为泡点的蒸汽(饱和蒸汽), 将该过程表示在图 5-5 中, 你能计算出终态的压力、过程的焓变化吗?



例图 5-1 PR 方程计算 $\text{CO}_2(1)$ -正丁烷(2)体系的汽液平衡

5.2.6 状态方程+活度系数法 (EOS+ γ 法) 计算混合物的汽液平衡

EOS 法中计算组分逸度, 要求状态方程必须同时适用于汽、液两相, 这是一个不低的要求。从活度系数模型计算液相组分逸度是一种解决方案。EOS+ γ 法计算汽液平衡的准则是式 (5-3), 分别采用两个模型来计算汽相和液相的组分逸度。在式 (5-3) 中, f_i^l 是系统温度 T 和压力 p 下的纯组分的逸度, 由等温条件下纯组分逸度随压力变化的关系, 式 (3-80), 得

$$\ln \frac{f_i^l}{f_i^s} = \int_{p_i^s}^p \frac{V_i^l}{RT} dp \approx \frac{V_i^l(p - p_i^s)}{RT} \quad (5-13)$$

若 p_i^s 不是很高的时, 有 $f_i^l = p_i^s \Phi_i \approx p_i^s$, 所以

$$f_i^l \approx p_i^s \exp \left[\frac{V_i^l(p - p_i^s)}{RT} \right] \stackrel{\Delta}{=} p_i^s \Phi_i \quad (5-14)$$

其中, $\Phi_i = \exp \left[\frac{V_i^l(p - p_i^s)}{RT} \right]$ 称为 Poynting 因子。通常条件下 Poynting 因子较接近于 1, 只有在压力很高和温度很低的条件下, 才偏离 1 较多。将式 (5-14) 代入平衡准则式 (5-3), 得

$$y_i \hat{\phi}_i^v p = p_i^s x_i \gamma_i \Phi_i \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (5-15)$$

式 (5-15) 可以用到压力较高的场合, 但由于用到了状态方程和活度系数两个模型, 还需要用 Poynting 因子进行校正, 故不方便。实际应用中, 通常根据系统的条件对式 (5-15) 进行合理简化。

在低压下, 气相可以作为理想气体混合物处理, 即 $\hat{\phi}_i^g = 1$ 。若分子大小和分子间相互作用又较接近, 液相近似符合理想溶液, $\gamma_i = 1$, 即成为理想系统, 其汽液平衡准则简化成

$$y_i p = x_i p_i^s \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (5-16)$$

由于式 (5-16) 计算简单且需要的信息少, 因此经常用于汽液平衡计算中从属变量的初值估计。

在中等压力条件下, 可近视取 Poynting 因子 $\Phi_i = 1$, 式 (5-15) 转化为下列常用的 EOS+ γ 法的相平衡准则

$$y_i \hat{\phi}_i^g p = x_i \gamma_i p_i^s \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (5-17)$$

该式能用于中等压力下的非理想气体和非理想溶液组成的汽液平衡系统。汽相混合物的组分逸度系数用气体状态方程计算, 如混合物的 virial 方程等。

常减压条件下的汽液平衡是一类最常见的汽液平衡, 人们通常将汽相作为理想气体, 液相作为非理想溶液处理, 此时式 (5-17) 简化成

$$p y_i = p_i^s x_i \gamma_i \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (5-18)$$

的形式。

由于式 (5-18) 中只涉及一个活度系数模型和计算 p_i^s 的蒸汽压方程, 而不再需要状态方程, 所以在常压、减压汽液平衡计算中广泛使用。在计算软件中, 包括了用式 (5-18) 进行汽液平衡计算的内容, 其中所有的活度系数模型是 Wilson 方程, p_i^s 用 Antoine 方程计算, 计算类型也分为四种。

用 EOS+ γ 法计算汽液平衡时也是要联列求解平衡准则和组成归一化方程。故迭代过程与 EOS 法有一定的类似性。但一般情况较 EOS 法更简单。以式 (5-18) 为平衡准则的等压泡点计算的框图见图 5-8, 其中, γ_i 和 p_i^s 分别用式 (4-103) 的 Wilson 模型和 Antoine 方程计算, Wilson 方程计算 γ_i 时需要用到纯液体的饱和摩尔体积 V_i^l 和能量参数 $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$, V_i^l 可以采用实验数据或由关联式计算, 如 Rackett 方程等。

在图 5-8 中, 只有一个迭代泡点温度 T 的循环^①, 而没有迭代组成的循环。原因是由于采用了简化的平衡准则式 (5-18), 使得在给定 T , p 和 x_i 的条件下, 可以解析地表达出 $y_i = p_i^s x_i \gamma_i / p$, 故不需要迭代 y_i [若用式 (5-17) 的平衡准则, 则 $y_i = p_i^s x_i \gamma_i / p \hat{\phi}_i^g$, 显然, 计算 $\hat{\phi}_i^g$ 时, 需要预先给出 y_i 的初值, 这时就需要迭代 y_i 了]。

如果采用平衡准则式 (5-18) 进行等温泡点计算 (即从 T , x_i 计算 p ,

① 迭代泡点温度的经验是 $T_{(n+1)} = T_{(n)} + 0.1(1 - \sum y_{i(n)})T_{(n)}$

y_i) 时, 则计算更简单, 因为给定 T, x_i 时, 液相的 p_i^s, γ_i 都能确定了, 故能解析地求出汽相组成和泡点压力

$$y_i = p_i^s \gamma_i x_i / p \quad (i=1, 2, \dots, N)$$

$$p = \sum_{i=1}^N p_i^s x_i \gamma_i \quad (5-19)$$

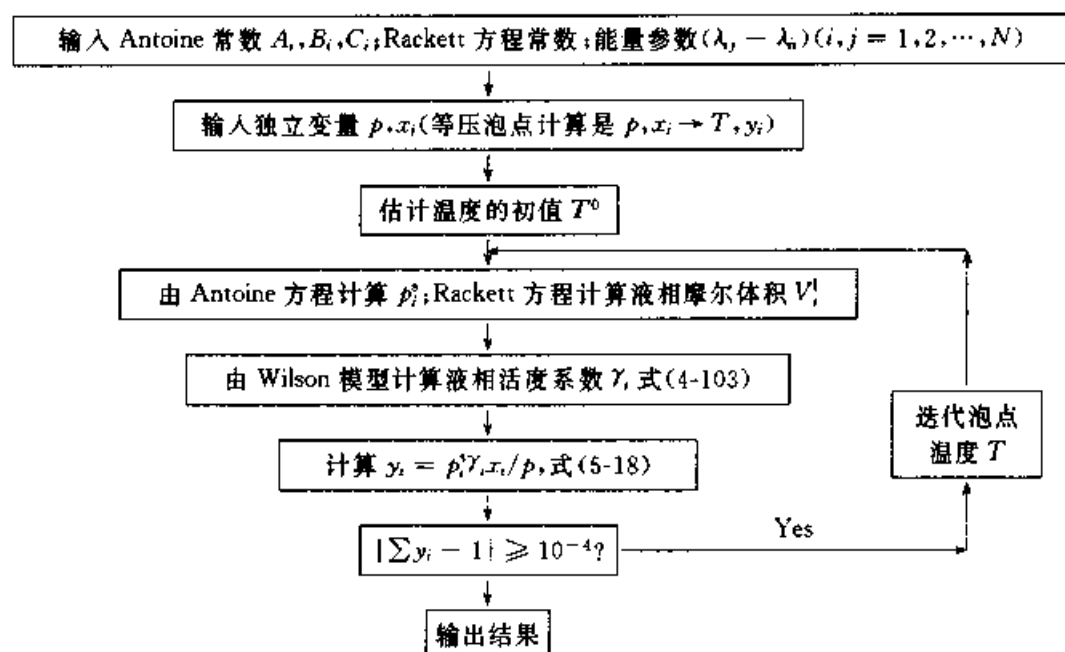


图 5-8 用式 (5-18) 和 Wilson 方程进行等压泡点计算框图

用 EOS+ γ 法进行露点计算, 可以根据平衡准则和液相组成归一化方程自行设计方案 (也可以用计算机软件来演示)。

Wilson、NRTL 等活度系数模型都能适用于多元系统, 原则上, 能从二元系统的能量参数 (或模型参数) 来计算多元系统的活度系数, 进而推算多元系统的汽液平衡。这是一项有意义的工作, 但是, 由于活度系数模型本身的不完善, 在推算时可能使误差放大。

例题 5-3 试用 Wilson 方程确定 0.1013MPa 下, $x_1=0.4$ 的甲醇(1)-水(2)液体混合物的泡点温度和汽相组成。已知 $\lambda_{12}-\lambda_{11}=1085.13\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $\lambda_{21}-\lambda_{22}=1631.04\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解: 本题给定了独立变量 $p=0.1013\text{MPa}$ 和 $x_1=0.4$, 属于等压泡点计算, 由于压力较低, 气相可以作理想气体。 T, y_1, y_2 可以从

$$y_1 = p_1^s x_1 \gamma_1 / p$$

$$y_2 = p_2^s x_2 \gamma_2 / p$$

$$p = p_1^s x_1 \gamma_1 + p_2^s x_2 \gamma_2$$

迭代求解 (计算步骤见框图 5-8), 计算活度系数的 Wilson 方程, 式 (4-105),

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left[\frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} - \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} \right]$$

其中

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^l}{V_1^l} \exp \left[\frac{-(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{RT} \right]$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1^l}{V_2^l} \exp \left[\frac{-(\lambda_{21} - \lambda_{22})}{RT} \right]$$

计算中, 需要输入 Wilson 方程能量参数 (本例题已知); 纯组分的液体摩尔体积由 Rackett 方程计算; 纯组分的饱和蒸汽压由 Antoine 方程计算。查附录 A-1、A-2 和 A-3 得有关物性常数, 并列于例表 5-5 中。

例表 5-5 纯组分的物性常数

纯组分 (i)	Rackett 方程参数				Antoine 常数		
	T_c/K	p_c/MPa	α_i	β_i	A_i	B_i	C_i
甲醇(1)	512.58	8.097	0.2273	0.0219	9.4138	3477.90	-40.53
水(2)	647.30	22.119	0.2251	0.0321	9.3876	3826.36	-45.47

用软件来计算。输入独立变量、Wilson 能量参数和例表 5-3 中的物性常数, 即可得到结果: $T=349.35\text{K}$ 和 $y_1=0.7233$ 。

另外, 还能得到一些中间结果, 如 $p_1^s=0.1575\text{MPa}$, $p_2^s=0.04095\text{MPa}$, $V_1^l=43.47\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $V_2^l=18.60\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ 和 $\gamma_1=1.1630$, $\gamma_2=1.1516$ 等, 以及通过软件演示计算过程。

例题 5-4 现有总组成为 $z_1=0.25$, $z_2=0.25$, $z_3=0.5$ 的丙酮(1)-醋酸乙酯(2)-甲醇(3)混合物在 50°C 时进入某设备进行分离, 问设备的最小操作压力应多少才能保持液相进料? 已知 50°C 时纯组分的蒸汽压分别是 $p_1^s=0.08182$, $p_2^s=0.07805$, $p_3^s=0.05558\text{MPa}$; 有关二元系统的 Wilson 模型参数分别是 $\Lambda_{12}=0.7189$, $\Lambda_{21}=1.1816$, $\Lambda_{13}=0.5088$, $\Lambda_{31}=0.9751$, $\Lambda_{23}=0.5229$, $\Lambda_{32}=0.5793$ 。

解: 根据题意, 对于一个总组成一定的混合物, 能以液相存在的最小压力应是泡点压力 (可以用图 5-5 来分析), 所以, 本题实际上是属于 $x_i=z_i$ 和 $T=323.15\text{K}$ 的等温泡点计算。Wilson 方程, 式 (4-103) 的三元形式是

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}) - \left[\frac{x_1}{x_1 + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}} + \frac{x_2 \Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2 + x_3 \Lambda_{23}} + \frac{x_3 \Lambda_{31}}{x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = 1 - \ln(x_1 \Lambda_{21} + x_2 + x_3 \Lambda_{23}) - \left[\frac{x_1 \Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}} + \frac{x_2}{x_1 \Lambda_{21} + x_2 + x_3 \Lambda_{23}} + \frac{x_3 \Lambda_{32}}{x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3} \right]$$

$$\ln \gamma_3 = 1 - \ln(x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3) - \left[\frac{x_1 \Lambda_{13}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12} + x_3 \Lambda_{13}} + \frac{x_2 \Lambda_{23}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2 + x_3 \Lambda_{23}} + \frac{x_3}{x_1 \Lambda_{31} + x_2 \Lambda_{32} + x_3} \right]$$

代入给定的相关二元系统模型参数 Λ_{ij} 和液相组成得到各组分的活度系数

$$\gamma_1 = 1.0301, \gamma_2 = 1.2020, \gamma_3 = 1.4207$$

根据平衡准则 (5-18) 和汽相组成的归一化条件, 能直接得到等温泡点压力 (即最小操作压力)

$$p = \sum p_i^s x_i \gamma_i = 0.08560 \text{ MPa}$$

注意: 本题中给出的是模型参数 Λ_{ij} , 在例题 5-3 中给出的是参数 λ_{ij} 和 λ_{ii} , 前者一般用于等温系统, 计算活度系数时不必输入纯组分的液体摩尔体积, 而后者可以用到变温系统, 计算活度系数时需要输入纯组分的液体摩尔体积。

5.2.7 低压气体在液体中的溶解度

气体在液体中的溶解度属于汽液平衡的一种特殊情况。由于在溶液状态下, 混合物中的轻组分不一定能以纯的液态存在, 故将这种溶解平衡称为气液平衡 (GLE)。如常温时的 $\text{H}_2(1)-\text{H}_2\text{O}(2)$ 、 $\text{CO}_2(1)-\text{苯}(2)$ 等系统都是属于这种情况。由于轻组分处于超临界状态, 故在液相的溶解度很低 (常称为溶质), 采用不对称归一化的活度系数更合理, 所以溶质组分 (1) 的汽液平衡准则为

$$p \hat{\varphi}_1^v y_1 = H_{1,2} x_1 \gamma_1^* \quad (5-20)$$

而溶剂组分 (2) 并没有超临界, 仍采用对称归一化的活度系数, 其汽液平衡准则

$$p \hat{\varphi}_2^v y_2 = p_2^s x_2 \gamma_2 \quad (5-21)$$

实际应用中, 通常根据系统的特征对式 (5-20) 和式 (5-21) 进行简化。当系统的压力较低时, 气相可近似为理想气体, 所以 $\hat{\varphi}_1^v = \hat{\varphi}_2^v = 1$; 并且, 液相中主要是溶剂组分 (2), 溶质组分 (1) 的含量很低, 即 $x_1 \rightarrow 0, x_2 \rightarrow 1$, 由两种活度系数的归一化条件知

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1^* = 1 \quad \text{和} \quad \lim_{x_2 \rightarrow 1} \gamma_2 = 1$$

引入这些假设后, 气相符合 Dalton 分压规则, 液相作为稀溶液处理, 其溶质和溶剂的组分逸度分别符合 Henry 规则和 Raoult 规则, 式 (5-20) 和式 (5-21) 简化成

$$\left. \begin{aligned} p y_1 &= H_{1,2} x_1 \\ p y_2 &= p_2^s x_2 \end{aligned} \right\} \quad (5-22)$$

容易解出液相组成、汽相组成和气相分压

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= \frac{p - p_2^s}{H_{1,2} - p_2^s} \\ y_1 &= \frac{H_{1,2}}{p} x_1 \\ p_1 &= H_{1,2} x_1 \\ p_2 &= p_2^s (1 - x_1) \end{aligned} \right\} \quad (5-23)$$

又对于 Henry 常数很大的情况, 以上结果再简化成

$$x_1 = \frac{p - p_2^s}{H_{1,2}}, y_1 = 1 - \frac{p_2^s}{p}, p_1 = p - p_2^s$$

例题 5-5 在 293.2K 和 0.1MPa 时, $\text{CO}_2(1)$ 在苯(2)中的溶解度为 $x_1 = 0.00095$ 。估计: (a) CO_2 在苯中的 Henry 常数; (b) 293.2K, 0.2MPa 时 CO_2 的溶解度。

解: 作为估算, 在本题的压力条件下, 气相近视为理想气体。查附录 A-2 并由 Antoine 方程计算得溶剂的蒸汽压

$$\begin{aligned} p_2^s &= \exp[A_2 - B_2/(T + C_2)] = \exp[6.9419 - 2769.42/(293.15 - 53.26)] \\ &= 0.01 \text{ (MPa)} \end{aligned}$$

$$p_1 = p - p_2^s = 0.1 - 0.01 = 0.09 \text{ (MPa)}$$

对于液相, 由于溶质的溶解度很小, 故

$$\gamma_1^* \approx 1$$

将上两式代入式 (5-22) 得到

$$p_1 \approx H_{1,2} x_1$$

(a) CO_2 在苯中的 Henry 常数

$$H_{1,2} \approx p_1/x_1 = 0.09/0.00095 = 94.73 \text{ (MPa)}$$

(b) 当 $p' = 0.2 \text{ MPa}$ 时

$$p'_1 = p' - p_2^s = 0.2 - 0.01 = 0.19 \text{ (MPa)}$$

因为 Henry 常数不变 (假设了理想系统), 故溶解度

$$x'_1 = p'_1/H_{1,2} = 0.19/94.73 = 0.002$$

由于压力仍不是很高, 且溶解度仍很小, 故以上的理想气体和 $\gamma_1^* \approx 1$ 的假设仍成立。

一般情况下, 低压气体在液体中的溶解度都较小, 但随着压力的增加而明显增加。

5.2.8 固体在流体中的溶解度

值得一提的是另一种情况, 即固体在流体中的溶解度问题。我们知道, 常

温常压条件下, 固体在气体中的溶解度很小, 但固体在高压的超临界流体中溶解度相当可观。工业上就有用超临界流体来提纯固体产物的萃取过程。

考虑在一定的 T 、 p 条件下, 某一固体组分 (2) 溶解在流体组分 (1) 中, 由于流体在固体中的溶解度很小可以忽略不计, 即固相接近于纯物质, 即 $x_2 \rightarrow 1$, 故 $\gamma_2 \rightarrow 1$ 。由汽液平衡关系式 (5-15) 得到组分 (2) 的汽液平衡关系

$$py_2 \hat{\varphi}_2^v = p_2^s \varphi_2^s \Phi_2 \quad (5-24)$$

其中, y_2 就是固体 (2) 在流体 (1) 中的溶解度, Poynting 因子 $\Phi_2 = \exp\left[\frac{V_2(p-p_2^s)}{RT}\right]$, V_2 , p_2^s 是纯固相的摩尔体积和蒸汽压。若令

$$E = \frac{\varphi_2^s}{\hat{\varphi}_2^v} \Phi_2 \quad (5-25)$$

则固体在流体相中的溶解度为

$$y_2 = \frac{p_2^s}{p} E \quad (5-26)$$

式 (5-26) 中, p_2^s/p 实际上是指低压下固体在气体中的溶解度, 其值是很小的 (因为 p_2^s 的值很小), 但实验表明, 当系统状态接近或超过组分 (1) 的临界点时, E 的值快速增大, 使得固体在超临界流体中的溶解度 y_2 也突然增加。故 E 称为溶解度的增强因子。超临界状态下流体的这一特性在工业中有重要的应用前景。

5.2.9 活度系数模型参数的估算

与状态方程的相互作用参数一样, 活度系数模型参数也常用汽液平衡实验数据拟合, 如二元的 van Laar 方程 (4-102) 可以写成如下的直线方程形式

$$\begin{aligned} \left(\frac{x_1}{x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2} \right) &= \frac{1}{A_{21}} \cdot \left(\frac{x_1}{x_2} \right) + \frac{1}{A_{12}} \\ \left(\frac{x_2}{x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2} \right) &= \frac{1}{A_{12}} \cdot \left(\frac{x_2}{x_1} \right) + \frac{1}{A_{21}} \end{aligned} \quad (5-27)$$

将实验数据制成一定的图, 式 (5-27) 即成为两条直线, 由斜率和截距就能求出 van Laar 常数。

从汽液平衡数据计算活度系数时, 应根据系统的条件, 采用合适的平衡准则, 如由式 (2-24) 可以得到下列活度系数计算式

$$\gamma_i = \frac{py_i \hat{\varphi}_i^v}{p_i^s x_i} \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (5-28)$$

对于 Wilson 或 NRTL 等模型参数, 除了可采用优化目标函数 OB 的方法得到 (OB 的选取可以参考 5.2.5) 外, 还能从共沸点数据、无限稀活度系数等来估计。

1. 用共沸点的汽液平衡数据

我们知道,一些非理想性较大的系统可以表现出共沸现象。混合物的共沸数据(二元系统有 T^{az} , p^{az} , $x_1^{az}=y_1^{az}$)反映了系统的非理想性,是汽液平衡数据的重要特殊点,故在测定上也尤为仔细,准确度较高,经常被用于求解活度系数的模型参数。特别是常减压条件下的共沸点数据已有较多的积累。

如将常减压下的非理想溶液的汽液平衡关系式(5-18)应用于二元系统的共沸点,由于 $x_1^{az}=y_1^{az}$, 于是有

$$\gamma_1^{az}=p^{az}/p_1^s \quad \text{和} \quad \gamma_2^{az}=p^{az}/p_2^s \quad (5-29)$$

则可以根据共沸点的汽液平衡数据 x_1^{az} , y_1^{az} , T^{az} , p^{az} 计算出 γ_1^{az} 和 γ_2^{az} 的值,再结合具体的活度系数模型解出两个模型参数来。这种方法得到的模型参数的可靠性取决于共沸点相平衡数据的准确性,故希望共沸组成在 0.25~0.75 范围内,在此范围之外,其组成的准确度将受到影响。

例题 5-6 根据汽液平衡原理,填充例表 5-6 中缺少的数据。假设汽相为理想气体,液相是非理想溶液并符合 van Laar 方程。

例表 5-6 正丙醇(1)-水(2)系统在 87.8°C 时的汽液平衡

x_1	y_1	p/kPa	x_1	y_1	p/kPa
0.0		64.39	0.7		
0.3			1.0		69.86
0.432	0.432	101.325			

解: 例表 5-6 的数据给出系统温度下的两个纯组分的饱和蒸汽压

$$p_1^s=p(x_1=1)=69.86\text{kPa} \quad \text{和} \quad p_2^s=p(x_1=0)=64.39\text{kPa}$$

和共沸点数据

$$T^{az}=87.8^\circ\text{C}, \quad p^{az}=101.33\text{kPa}, \quad x_1^{az}=y_1^{az}=0.432$$

其中,饱和蒸汽压是汽液平衡计算中所必需的,而共沸点数据用于求解 van Laar 方程常数,这样,全浓度范围的汽液平衡数据即可以计算出来了。

由式 (5-29) 得

$$\gamma_1^{az}=101.33/69.86=1.451; \quad \gamma_2^{az}=101.33/64.39=1.575$$

由 van Laar 方程, 式 (4-102), 得

$$A_{12}=\ln\gamma_1^{az}\left(1+\frac{x_2\ln\gamma_2^{az}}{x_1\ln\gamma_1^{az}}\right)^2=\ln 1.451\left(1+\frac{0.568\ln 1.575}{0.432\ln 1.451}\right)^2=2.525$$

$$A_{21}=\ln\gamma_2^{az}\left(1+\frac{x_1\ln\gamma_1^{az}}{x_2\ln\gamma_2^{az}}\right)^2=\ln 1.575\left(1+\frac{0.432\ln 1.451}{0.568\ln 1.575}\right)^2=1.197$$

得到了液相的 van Laar 方程

$$\ln \gamma_1 = \frac{2.525}{\left(1 + \frac{2.525x_1}{1.197x_2}\right)^2} = \frac{2.525}{\left(1 + 2.1094 \frac{x_1}{x_2}\right)^2}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{1.197}{\left(1 + \frac{1.197x_2}{2.525x_1}\right)^2} = \frac{1.197}{\left(1 + 0.4741 \frac{x_2}{x_1}\right)^2}$$

由于表格中已知了 T , x_1 求 p , y_1 , 属于等温泡点计算, 前面已经指出, 基于式 (5-18) 的等温泡点计算有解析结果, 由式 (5-19) 得

$$p = p_1^* x_1 \gamma_1 + p_2^* x_2 \gamma_2 \quad \text{和} \quad y_1 = p_1^* x_1 \gamma_1 / p$$

当 $x_1 = 0.3$ 时, 计算出活度系数为 $\gamma_1 = 2.00$, $\gamma_2 = 1.31$, 故

$$p = 69.86 \times 0.3 \times 2.00 + 64.39 \times 0.7 \times 1.31 = 41.92 + 59.05 = 100.96 \text{ (kPa)}$$

$$y_1 = 41.92 / 100.96 = 0.4152$$

当 $x_1 = 0.7$ 时, 计算出活度系数为 $\gamma_1 = 1.07$, $\gamma_2 = 2.29$

$$p = 69.86 \times 0.7 \times 1.07 + 64.39 \times 0.3 \times 2.29 = 52.33 + 44.24 = 95.57 \text{ (kPa)}$$

$$y_1 = 52.33 / 95.57 = 0.5476$$

所以, 填充后的表格如例表 5-7 所示。

例表 5-7 正丙醇(1)-水(2)系统在 87.8°C 时的汽液平衡

x_1	y_1	p/kPa	x_1	y_1	p/kPa
0.0	0.0	64.39	0.7	0.5476	95.57
0.3	0.4152	100.96			
0.432	0.432	101.325	1.0	1.0	69.86

2. 无限稀活度系数数据

无限稀活度系数是指混合物中的组分 i 在无限稀条件下的活度系数, 若用 γ_i^∞ 表示, 显然有

$$\gamma_i^\infty = \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i \quad (5-30)$$

γ_i^∞ 的数据可以由一定的理论或实验手段得到, 如用气相色谱、沸点仪等测定稀溶液中组分 i 的活度系数 γ_i , 再外推得到 γ_i^∞ , 也能从关联式估算 γ_i^∞ 。 γ_i^∞ 在确定活度系数模型参数时很有用。

对式 (4-102) 的 van Laar 方程求极限, 再与式 (5-30) 结合, 得

$$A_{12} = \ln \gamma_1^\infty \quad \text{和} \quad A_{21} = \ln \gamma_2^\infty \quad (5-31)$$

同样, 对于式 (4-105) 的二元系统 Wilson 方程求极限, 也能得到模型参数与 γ_i^∞ 之间的关系

$$\ln \gamma_1^\infty = 1 - \ln A_{12} - A_{21} \quad \text{和} \quad \ln \gamma_2^\infty = 1 - \ln A_{21} - A_{12} \quad (5-32)$$

NRTL 模型参数也能从无限稀释活度系数来估算 (请自己推导二元系统的公式)。

例题 5-7 由 A-B 组成的汽液平衡系统, 若汽相为理想气体, 液相的超额吉氏函数符合 $\frac{G^E}{RT} = \beta x_A x_B$, 测定了 80°C 时的两组分的无限稀活度系数是 $\gamma_A^\infty = \gamma_B^\infty = 1.648$, 两个纯组分的饱和蒸汽压分别是 $p_A^s = 120$ 和 $p_B^s = 800 \text{ kPa}$ 。试问该系统 80°C 时是否有共沸点存在? 若有, 请计算共沸组成和共沸压力。

解: 由本题意知, 本题可以采用式 (5-18) 的汽液平衡准则, 在共沸点时, 有

$$p^{az} = \gamma_A^{az} p_A^s = \gamma_B^{az} p_B^s$$

为了方便, 改写成

$$\ln \gamma_A^{az} - \ln \gamma_B^{az} = \ln p_A^s - \ln p_B^s$$

根据例题 4-8, 可以直接得到 $\frac{G^E}{RT} = \beta x_A x_B$ 的活度系数表达式为

$$\ln \gamma_A = \beta x_B^2 \quad \text{和} \quad \ln \gamma_B = \beta x_A^2$$

结合给定的无限稀活度系数, 可以得到模型参数 $\beta = \ln 1.648 \approx 0.5$, 所以在共沸点上, 有

$$\begin{cases} 0.5(x_B^{az})^2 - 0.5(x_A^{az})^2 = \ln \frac{800}{120} \\ x_B^{az} + x_A^{az} = 1 \end{cases}$$

求解得共沸组成

$$x_A^{az} = 0.905, \quad x_B^{az} = 0.095$$

和共沸压力

$$p^{az} = \gamma_A^{az} p_A^s = \exp(0.5 \times 0.095^2) \times 120 = 120.5 \text{ (kPa)}$$

例题 5-8 测得甲醇(1)-水(2)系统的无限稀释活度系数分别是 $\gamma_1^\infty = 2.04$ 和 $\gamma_2^\infty = 1.57$, 试问与 $x_1 = 0.3603$ 、 $T = 308.15 \text{ K}$ 的液体混合物成平衡的汽相组成是多少? 系统的压力为多少。液相的活度系数用 Wilson 模型计算。

解: 本题属于等温泡点计算, 即 $T, x_1 \rightarrow p, y_1$ 。由于系统的压力暂不了解, 先假设汽相为理想气体, 再根据结果判别假设是否合理, 故汽液平衡关系可以用式 (5-18), 泡点压力和汽相组成能从式 (5-19) 直接得到。

用 Wilson 模型计算时需要得到下列信息:

纯组分的蒸汽压, 由 Antoine 方程计算得

$$p_1^s = 27.824 \text{ kPa}, \quad p_2^s = 5.634 \text{ kPa}$$

Wilson 方程模型参数, 将 $\gamma_1^\infty = 2.04$ 和 $\gamma_2^\infty = 1.57$ 代入式 (5-32) 得

$$\begin{cases} \ln 2.04 = 1 - \ln A_{12} - A_{21} \\ \ln 1.57 = 1 - \ln A_{21} - A_{12} \end{cases}$$

解方程组得 $\Lambda_{12}=0.43738$, $\Lambda_{21}=1.11598$ (该模型参数已在例题 4-9 中使用过)

已知 $T=308.15\text{K}$, $x_1=0.3603$, $x_2=1-x_1=0.6397$, 可以从式 (4-105) 计算出二元液相的活度系数 (已经在例题 4-9 计算过, 故直接得到结果)

$$\gamma_1=1.2190 \text{ 和 } \gamma_2=1.1038$$

由式 (5-18) 得

$$\begin{cases} p y_1 = p_1^s \gamma_1 x_1 = 27.824 \times 1.2190 \times 0.3603 = 12.220 \\ p y_2 = p_2^s \gamma_2 x_2 = 5.634 \times 1.1038 \times 0.6397 = 3.978 \end{cases}$$

由汽相组成的归一化条件 $y_1+y_2=1$, 得

$$p = p y_1 + p y_2 = 16.21\text{kPa}$$

由于总压力很低, 故以上假设汽相是理想气体是合理的, 进而得到汽相组成

$$y_1 = p y_1 / p = 12.22 / 16.21 = 0.7538$$

实验结果是 $p_{\text{exp}}=16.39\text{kPa}$, $y_{1\text{exp}}=0.7559$, 可见, 计算结果与实验值符合得很好!

由上可知, EOS 法和 EOS+ γ 法都是研究汽液平衡的重要的方法。不仅在汽液平衡中, 而且在其他类型的相平衡计算中也很有用。它们各有特色, 现将两种方法的特点简列在表 5-3 中。

表 5-3 EOS 法和 EOS+ γ 法计算混合物相平衡的特点

方法	EOS 法	EOS+ γ 法
优点	一个模型适用于不同的相态; 计算严格; 适合于从低压至高压及含有超临界组分的系统, 没有活度系数的归一化问题; 除了进行汽液平衡计算之外, 还能获得其他的热力学性质的信息; 一般有一个相互作用参数需要从混合物的相平衡数据得到, 且规律性较好	计算过程相对简单; 对于液相是高度非理想的系统能获得满意的效果; 容易推广到液液平衡和固液平衡计算中; 在没有实验数据时, 能用基团贡献法估算 (见 5.4.3)
缺点	对状态方程的要求较高; 计算相对复杂; 对于高度非理想系统, 状态方程和混合法则有待于进一步完善	对于高压系统需要校正, 系统中的超临界组分要采用不对称归一化的活度系数和 Henry 常数, 且需要较多的模型和信息; 获取相平衡之外的性质的能力不如 EOS 法
趋势	发展状态方程和混合法则, 扩大应用范围。提高在高度非理想系统中的准确性和用一个状态方程表达多种热力学性质的能力	从溶液理论发展和完善活度系数模型; 应用于其他领域, 如高分子溶液、电解质系统、生物系统等

5.2.10 无模型法 (NM 法) 简介

我们已经知道, 热力学原理与反映系统特性的模型结合, 才能解决物性

计算问题。这里所谓的无模型法计算汽液平衡,则是不采用模型,而是采用一定的强度性质数据(多于自由度个数)来表征系统的特性。

Gibbs-Duhem 方程是混合物中各组分偏摩尔性质间的相互依赖关系。我们知道, μ_i , $\ln \hat{f}_i$, $\ln \hat{\phi}_i$, $\ln \gamma_i$ 等性质都是偏摩尔量,且与汽液平衡数据密切相关,所以,通过 Gibbs-Duhem 方程也就能将汽液平衡数据(如 T - p - x_i - y_i)联系起来。

用 Gibbs-Duhem 方程来研究相平衡具有重要的意义,如:

(1) 当我们通过实验获得了混合物系统的全部或部分的相平衡数据时,可以根据数据与 Gibbs-Duhem 方程的符合程度来检验实验数据质量——热力学性质的一致性校验(在下一节讨论);

(2) 有可能从测定的部分性质,来推算其他的性质(即 NM 法);

(3) 模型的一致性检验(见例题 4-2 和例题 4-7)。

我们已经指出,经典热力学是研究宏观性质之间的关系,其作用是从一些容易获得的性质推算另一些难获得的性质,以节省实验工作量、提高数据质量和充分发挥已有数据的作用。本教材介绍一种基于 Gibbs-Duhem 方程,直接从 T - p - x_i 数据计算 y_i 的方法——称为直接法,由于篇幅所限,只介绍一种简化的形式,欲知更全面的内容,可以参考文献 [1]。

回忆一下前面已学过的内容便知道, Gibbs-Duhem 方程适用于均相敞开系统,如对于液相,由表 4-2 中关于摩尔性质 ($\ln f$) 与偏摩尔性质 ($\ln \frac{\hat{f}_i}{x_i}$) 的 Gibbs-Duhem 方程式为

$$\sum x_i d \ln \frac{\hat{f}_i^l}{x_i} = - \frac{(H - H^g)^l}{RT^2} dT + \frac{V^l}{RT} dp$$

其中

$$\sum x_i d \ln \frac{\hat{f}_i^l}{x_i} = \sum x_i d \ln \hat{f}_i^l - \sum x_i d \ln x_i$$

因为

$$\sum x_i d \ln x_i = 0$$

所以

$$\sum x_i d \ln \hat{f}_i^l = - \frac{(H - H^g)^l}{RT^2} dT + \frac{V^l}{RT} dp \quad (5-33)$$

对于低压条件下的汽液平衡,汽相可作为理想气体,则 $\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v = p y_i$ 。若是等温系统,则式 (5-33) 右边的第一项为零,又因 V^l/RT 的值很小,则第二项也能近似作零处理。对低压下的等温二元系统,式 (5-33) 可以转化为

$$x_1 d \ln (p y_1) + x_2 d \ln (p y_2) \approx 0 \quad (5-34)$$

式(5-34)是二元汽液平衡系统基本的强度性质(T - p - x_1 - y_1)之间的关系,并容易转化为下列形式的微分方程

$$\frac{dy_1}{dp} = \frac{y_1(1-y_1)}{p(y_1-x_1)} \quad (5-35)$$

如果实验提供了二元系统给定温条件下的 p - x_1 数据,即 p 成了 x_1 的函数, $p=p(x_1)$, 因此式(5-35)就变成了 y_1 关于 x_1 的常微分方程,并满足 $y_1(x_1=0)=0$ 和 $y_1(x_1=1)=1$ 的边界条件,就能用一定的数学方法求解出对应于任何一对 (p, x_1) 的 y_1 来,这就是直接法的基本思路。

由 T - p - x_i 数据推算 y_i ,除了基于 Gibbs-Duhem 方程的直接法外,还有一种方法是,首先得到超额吉氏函数,再计算汽相组成,称为间接法。同样以低压下的二元等温系统来说明间接法的原理,因汽相为理想气体,故符合式(5-18)的平衡准则,系统的总压表示为

$$p = py_1 + py_2 = p_1^s x_1 \gamma_1 + p_2^s x_2 \gamma_2 \quad (5-36)$$

因为 $\ln \gamma_1$ 和 $\ln \gamma_2$ 是 $\frac{G^E}{RT}$ ($\triangleq Q$) 的偏摩尔性质,由偏摩尔性质与摩尔性质之间的关系式(4-39)得

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= Q + (1-x_1) \left(\frac{\partial Q}{\partial x_1} \right)_{T,p} \\ \ln \gamma_2 &= Q - x_1 \left(\frac{\partial Q}{\partial x_1} \right)_{T,p} \end{aligned} \quad (5-37)$$

将式(5-37)代入式(5-36)得

$$p = p_1^s x_1 \exp \left[Q + (1-x_1) \left(\frac{\partial Q}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right] + p_2^s x_2 \exp \left[Q - x_1 \left(\frac{\partial Q}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right] \quad (5-38)$$

若将式(5-38)中的 Q 表示成一定的解析式(即活度系数模型),就成为了前面的 EOS+ γ 法。若不采用模型来表示 Q ,而用一定温度下的 p - x_1 数据,也能从方程式(5-38)得到 Q ,再由式(5-37)得到活度系数 γ_1, γ_2 ,进而得到汽相组成 $y_1 = p_1^s \gamma_1 x_1 / p$ 。这就是从等温的 p - x_1 数据推算 y_1 的间接法的基本思路。

为了通俗易懂,讨论间接法和直接法时,均引入了简化,如限于低压条件下的等温系统。我国学者胡英等研究了更严格、更普遍的从 T - p - x 数据推算 y 的方法,虽然计算过程要复杂得多,但计算准确性更好,适用性更广。

实验测定 T 、 p 、 x 、 y 四种数据时,一般认为,汽相组成 y 的误差较大,故由 T - p - x 数据确定 y 是一项有意义的工作。但某些特殊的情况下,也从 T - p - y 数据推算 x ,如挥发性很高的系统,轻组分的液相组成数值很小而不易测准。

5.2.11 汽液平衡数据的一致性检验

推算汽液平衡的无模型法表明,基于 Gibbs-Duhem 方程,能从 T - p - x 数

据推算 y 。若实验测定了完整的 $T-p-x-y$ 数据,也一定能通过分析实验数据与 Gibbs-Duhem 方程的符合程度,来检验实验数据的质量,这种方法称为汽液平衡数据的热力学一致性检验。

将式 (4-92) 写成二元形式

$$x_1 d\ln\gamma_1 + x_2 d\ln\gamma_2 = \frac{H^E}{RT^2} dT - \frac{V^E}{RT} dp \quad (5-39)$$

由于实验测定汽液平衡数据时往往控制在等温或等压条件下,汽液平衡数据的一致性检验也分为等温和等压两种情况。

1. 恒温汽液平衡数据

在等温条件下,式 (5-39) 中右边第一项等于零,又对于液相, $\frac{V^E}{RT}$ 的数值很小,近似作零处理,故可以得到

$$x_1 d\ln\gamma_1 + x_2 d\ln\gamma_2 = 0 \quad (5-40)$$

等式两边除以 dx_1 , 得

$$x_1 \frac{d\ln\gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d\ln\gamma_2}{dx_1} = 0 \quad (5-41)$$

由于活度系数 γ_1 和 γ_2 可以由汽液平衡数据来表示。例如,由平衡准则式 (5-17) 得

$$\gamma_1 = \frac{py_1 \hat{\varphi}_1^v}{p_1^s x_1} \text{ 和 } \gamma_2 = \frac{py_2 \hat{\varphi}_2^v}{p_2^s x_2} \quad (5-42)$$

所以,式 (5-41) 实际上就是汽液平衡数据之间的相互的约束关系,这种约束关系可以用于检验汽液平衡数据的质量,由于既能用于全浓度范围也能用于局部浓度范围,故称点检验法,又由于用式 (5-41) 检验时,需要用到曲线 $\ln\gamma_1 \sim x_1$ 和 $\ln\gamma_2 \sim x_1$ 的导数,故也称微分检验法。

用微分检验时,计算斜率有一定的困难,Herington 发展了下列方法。

从 $x_1=0$ 至 $x_1=1$ 对式 (5-40) 左边积分

$$\begin{aligned} & \int_{x_1=0}^{x_1=1} x_1 d\ln\gamma_1 + \int_{x_1=0}^{x_1=1} x_2 d\ln\gamma_2 \\ &= \int_{x_1=0}^{x_1=1} [d(x_1 \ln\gamma_1) - \ln\gamma_1 dx_1] + \int_{x_1=0}^{x_1=1} [d(x_2 \ln\gamma_2) - \ln\gamma_2 dx_2] \\ &= \int_{x_1=0}^{x_1=1} [-\ln\gamma_1 dx_1 - \ln\gamma_2 dx_2] = - \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 \end{aligned}$$

所以

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (5-43)$$

用式 (5-43) 检验热力学一致性称为积分检验法 (或面积检验法)。积分检验法只适用于全浓度的汽液平衡数据检验。式 (5-43) 可以表示在图 5-9 的

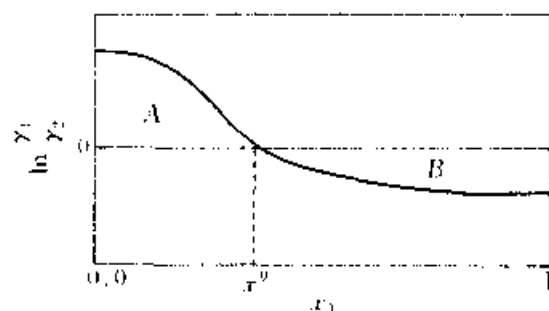


图 5-9 汽液平衡数据的面积校验法

$\ln(\gamma_1/\gamma_2) \sim x_1$ 图上, 曲线与坐标轴所包含的面积代数应等于零 (或面积 $S_A = S_B$), 当然, 由于存在着实验误差, 严格地等于零是不可能的。Herington 给出了经验的检验标准 (和等压汽液平衡数据列在一起)。

2. 等压汽液平衡数据

对于等压条件, 式 (5-39) 的右边和第二项为 0, 再从 $x_1=0$ 至 $x_1=1$ 对式 (5-39) 的两边积分, 得

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = - \int_{x_1=0}^{x_1=1} \frac{H^E}{RT^2} dT \quad (5-44)$$

由于不便于得到 H^E 数据, Herington 总结大量实验数据的基础上, 推荐了一个半经验的方法, 由实验数据得到图 5-9, 计算出 A, B 的面积 S_A 和 S_B , 并计算

$$D = 100 \times \left| \frac{S_A - S_B}{S_A + S_B} \right| \text{ 和 } J = 150 \times \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\min}} \quad (5-45)$$

其中, T_{\max} 和 T_{\min} 分别是系统的最高温度和最低温度。Herington 认为, $D < 2$ 的等温汽液平衡数据, $D - J < 10$ (或更严格地 $D - J < 0$) 的等压汽液平衡数据, 可以认为满足热力学一致性。

在计算面积 S_A 和 S_B 时, 既可以用图解积分, 也可以先将 $\ln(\gamma_1/\gamma_2) \sim x_1$ 关系拟合成解析式, 再积分求面积。

应当注意, 热力学一致性只是检验实验数据质量的必要条件, 并非充分条件; 另外, Herington 推荐的热力学一致性标准也是相对的。

检验汽液平衡数据的热力学一致性还有其他的方法, 但它们的基础离不开 Gibbs-Duhem 方程。

例题 5-9 测定了 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下异丙醇(1)-水(2)系统的汽液平衡数据 (见列表 5-8), 试用 Herington 的方法检验实验数据的热力学一致性

例表 5-8 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ 下异丙醇(1)-水(2)系统的气液平衡数据

x_1	0	0.0160	0.0570	0.1000	0.1655	0.2450	0.2980	0.3835	0.4460
y_1	0	0.2115	0.4546	0.5015	0.5215	0.5390	0.5510	0.5700	0.5920
$T/^\circ\text{C}$	100	93.40	84.57	82.70	81.99	81.62	81.28	80.90	80.67
x_1	0.5145	0.5590	0.6605	0.6955	0.7650	0.8090	0.8725	0.9535	1
y_1	0.6075	0.6255	0.6715	0.6915	0.7370	0.7745	0.8340	0.9325	1
$T/^\circ\text{C}$	80.38	80.31	80.16	80.11	80.23	80.37	80.70	81.48	82.25

解：全浓度范围内的汽液平衡数据，一般用面积法检验。为了得到如图 5-9 所示的面积 S_A 和 S_B ，首先要计算 $\ln(\gamma_2/\gamma_1)$ 。若选择式 (5-17) 的汽液平衡关系，则活度系数的计算式为

$$\gamma_i = \frac{py_i \hat{\phi}_i^v}{p_i^s x_i} \quad (i=1, 2)$$

故有

$$\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) = \ln\left(\frac{y_1}{1-y_1}\right) + \ln\frac{\hat{\phi}_1^v}{\hat{\phi}_2^v} - \ln\frac{p_1^s}{p_2^s} - \ln\frac{x_1}{1-x_1}$$

由于本例题的压力较低，为了方便，近似取

$$\ln\frac{\hat{\phi}_1^v}{\hat{\phi}_2^v} = 0$$

$\ln(p_1^s/p_2^s)$ 由 Antoine 方程计算

$$\ln\left(\frac{p_1^s}{p_2^s}\right) = (A_1 - A_2) - \left(\frac{B_1}{C_1 + T + 273.15} - \frac{B_2}{C_1 + T + 273.15}\right)$$

其 Antoine 常数可从附录 A-2 查到

$$A_1 = 9.7702 \quad B_1 = 3640.20 \quad C_1 = -53.54$$

$$A_2 = 9.3876 \quad B_2 = 3826.36 \quad C_2 = -45.47$$

计算的结果列于例表 5-9 中。

例表 5-9 异丙醇(1)-水(2)系统的 $x_1 \sim \ln(\gamma_1/\gamma_2)$ 数据

x_1	0	0.0160	0.0570	0.1000	0.1655	0.2450	0.2980	0.3835	0.4460
$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$	—	2.134	1.965	1.538	1.013	0.617	0.397	0.092	-0.112
x_1	0.5145	0.5590	0.6605	0.6955	0.7650	0.8090	0.8725	0.9535	1
$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$	-0.286	-0.389	-0.616	-0.684	-0.814	-0.874	-0.973	-1.060	—

为了方便计算面积 S_A 和 S_B ，将例表 5-9 的 $\ln(\gamma_1/\gamma_2) \sim x_1$ 关系拟合为如下的解析函数

$$\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) = 1.809044 - 5.52353x_1 + 2.728114x_1^2$$

令 $\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) = 0$, 解以上的一元二次方程得 $x^0 \approx 0.4109$ (x^0 的含义见图 5-9)

积分求面积

$$S_A = \left| \int_0^{x^0} \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dx_1 \right| = \left| \int_0^{0.4109} (1.809044 - 5.52353x_1 + 2.728114x_1^2) dx_1 \right|$$

$$= \left| \left[1.809044x_1 - \frac{5.52353}{2}x_1^2 + \frac{2.728114}{3}x_1^3 \right]_0^{0.4109} \right| = 0.3402$$

$$S_B = \left| \int_{x^0}^1 \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dx_1 \right| = \left| \int_{0.4109}^1 (1.809044 - 5.52353x_1 + 2.728114x_1^2) dx_1 \right|$$

$$= \left| \left[1.809044x_1 - \frac{5.52353}{2}x_1^2 + \frac{2.728114}{3}x_1^3 \right]_{0.4109}^1 \right|$$

$$= |-0.043 - 0.3402| = 0.3839$$

所以

$$D = 100 \times \left| \frac{S_A - S_B}{S_A + S_B} \right| = 100 \times \left| \frac{0.3403 - 0.3839}{0.3403 + 0.3839} \right| = 6.04$$

$$J = 150 \times \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\min}} = 150 \times \frac{100 - 80.11}{80.11 + 273.15} = 8.5$$

根据 $D - J = 6.04 - 8.5 = -2.46 < 10$, 本套汽液平衡数据满足 Herington 的热力学一致性要求。

注意:

(1) Herington 的一致性判据是根据大多数系统的结果总结出的一个相对标准, 而且 Gibbs-Duhem 方程只是一个约束偏摩尔性质的必要条件, 所以, 符合热力学一致性条件的热力学数据也不一定准确性就很高。但一般情况, 不能满足热力学一致性的汽液平衡数据, 则数据质量就值得怀疑了。

(2) 应用中为了准确起见, 要用状态方程和混合法则 (如 virial) 计算 $\ln \frac{\hat{\phi}_1^v}{\hat{\phi}_2^v}$ 项, 并应采用准确度更高的 $\ln(\gamma_1/\gamma_2) \sim x_1$ 表达式。

5.3 其他类型的相平衡计算

除了以上所讨论的汽液平衡外, 还有其他类型的相平衡, 常见的有液液平衡、固液平衡等, 虽然相平衡的类型不同, 但是相平衡的准则有相似之处。

5.3.1 液液平衡

我们一定有这样的经历, 有些液体在特定的温度、压力下按一定比例混合时, 不能形成均相溶液, 即出现两个不同组成的液相分层现象, 当系统达

到热力学平衡状态时,即就是液液平衡(LLE),系统的温度、压力和各相的组成数据就称为液液平衡数据。液液平衡数据是液液萃取分离的基础。

(1) 液液平衡准则

其实,液液平衡与汽液平衡的准则是类似的,即平两相中的温度相等、压力相等,各组分逸度相等。若有两个液相(用 α 和 β 表示)成平衡,除两相的 T , p 相等外,还有

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta (i=1,2,\dots,N) \quad (5-46)$$

我们知道,组分逸度既能用组分逸度系数计算,也能用活度系数计算,这将意味着可以采用不同的模型来计算液液平衡。

传统上,对于液体混合物的组分逸度更多地采用活度系数来计算,但随着状态方程的不断发展和完善,EOS法计算液液平衡也进展很快,EOS法的液液平衡准则是 $x_i^\alpha \hat{\varphi}_i^\alpha = x_i^\beta \hat{\varphi}_i^\beta (i=1,2,\dots,N)$ 。

在用 γ 法计算液液平衡时,考虑到液液平衡系统中,纯组分大都能以纯液态形式存在(即系统温度小于各组分的临界温度),故采用基于Lewis-Randall规则的对称归一化活度系数,式(5-46)即成为

$$f_i x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = f_i x_i^\beta \gamma_i^\beta (i=1,2,\dots,N)$$

或简化为

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta (i=1,2,\dots,N) \quad (5-47)$$

式(5-47)就是 γ 法计算液液平衡的准则。

原则上 $\gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{N-1}^\alpha, T, p)$ 和 $\gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, x_2^\beta, \dots, x_{N-1}^\beta, T, p)$ 。式(5-47)的 N 个方程关联了 $2(N-1)+2=2N$ 个强度性质,由相律知,系统的自由度是 N ,汽液平衡计算的目的是在预先指定 N 个独立变量的条件下,确定其余的 N 个从属变量。

以上是一般的情况,这里将讨论一种简单(但又很重要)的场合。对二元液液平衡系统,式(5-47)变成

$$\left. \begin{aligned} x_1^\alpha \gamma_1^\alpha &= x_1^\beta \gamma_1^\beta \\ (1-x_1^\alpha) \gamma_2^\alpha &= (1-x_1^\beta) \gamma_2^\beta \end{aligned} \right\} \quad (5-48)$$

由于活度系数模型总是以 $\ln \gamma_i$ 形式表示,式(5-48)也可转化为对数形式

$$\left. \begin{aligned} \ln \left(\frac{\gamma_1^\alpha}{\gamma_1^\beta} \right) &= \ln \left(\frac{x_1^\beta}{x_1^\alpha} \right) \\ \ln \left(\frac{\gamma_2^\alpha}{\gamma_2^\beta} \right) &= \ln \left(\frac{1-x_1^\beta}{1-x_1^\alpha} \right) \end{aligned} \right\} \quad (5-49)$$

由于在压力不是很高的条件下,压力对液相活度系数的影响可以不计,故有 $\ln \gamma_i^\alpha = \gamma_i(x_1^\alpha, T)$ 和 $\ln \gamma_i^\beta = \gamma_i(x_1^\beta, T)$,式(5-49)的两个方程关联了三个未知

数(x_1^a, x_1^b, T), 若给定其中之一(如取系统温度 T 为独立变量), 其余两个从属变量(x_1^a, x_1^b) 就能从式(5-49)求解出来。但由于式(5-49)是非线性方程组, 一般需要迭代求解。

例题 5-10 已测定了某二元系统在 25°C 时一点液液平衡数据 $x_1^a=0.2$, $x_1^b=0.9$ 。(a) 试由此估计出该温度下的 Margules 活度系数方程 [见式(4-101)] 常数; (b) 若该点正好是汽液液平衡的三相点 [如图 5-4(a)中的 $a-c-b$], 如何确定汽相组成和系统压力? 还要输入哪些数据?

解:

(a) 由 Margules 活度系数方程

$$\begin{aligned}\ln \gamma_1 &= [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]x_2^2 \\ \ln \gamma_2 &= [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]x_1^2\end{aligned}\quad (4-101)$$

代入式(5-49)得

$$\begin{cases} \ln \left(\frac{\gamma_1^a}{\gamma_1^b} \right) = [(x_2^a)^2 (x_2^a - x_1^a) - (x_2^b)^2 (x_2^b - x_1^b)] A_{12} + 2 [x_1^a (x_2^a)^2 - x_1^b (x_2^b)^2] A_{21} = \ln \left(\frac{x_1^b}{x_1^a} \right) \\ \ln \left(\frac{\gamma_2^a}{\gamma_2^b} \right) = [(x_1^a)^2 (x_1^a - x_2^a) - (x_1^b)^2 (x_1^b - x_2^b)] A_{21} + 2 [x_2^a (x_1^a)^2 - x_2^b (x_1^b)^2] A_{12} = \ln \left(\frac{1-x_1^b}{1-x_1^a} \right) \end{cases}$$

因为 $x_1^a=0.2$, $x_1^b=0.9$, 所以 $x_2^a=0.8$, $x_2^b=0.1$, 代入上式, 经过整理后得

$$\begin{cases} 0.392A_{12} + 0.238A_{21} = 1.5040773 \\ -0.672A_{21} - 0.0098A_{12} = -2.0794415 \end{cases}$$

解线性方程组得

$$\begin{cases} A_{12} = 2.1484 \\ A_{21} = 2.7811 \end{cases}$$

(b) 由于 25°C 正好是汽液液三相平衡点, 故汽相将与其中的任一个液相成汽液平衡, 由汽相与 α 液相的平衡准则, 得到平衡压力和汽相组成 (属于等温泡点计算)

$$\begin{aligned}p &= p_1^s x_1^a \gamma_1^a + p_2^s x_2^a \gamma_2^a \\ y_1 &= p_1^s x_1^a \gamma_1^a / p\end{aligned}$$

其中, γ_1^a, γ_2^a 可以从 Margules 方程计算得到, 要确定系统压力和平衡汽相组成, 还需要输入两个纯组分的蒸汽压数据。

注意: 从液液平衡数据所得到的活度系数模型参数, 有时可用于推算三相点之上的互溶液相区的汽液平衡。推算结果的可靠性取决于模型的优劣、系统的复杂性以及推算的幅度。

(2) 液液相图

我们有必要讨论一下液液相图。对于二元液液系统, 最大的自由度是 3,

但是,若忽略压力对液相的影响(即作为等压条件来处理),则系统的最大自由度是2,故可以将系统表示在 $T \sim x_1$ 图上,图5-10就是典型的二元系统液液相图。在单一液相区的自由度是2,系统的状态表现为温度~组成平面;在液液共存区,自由度是1,其系统的状态表现为温度~组成的曲线。

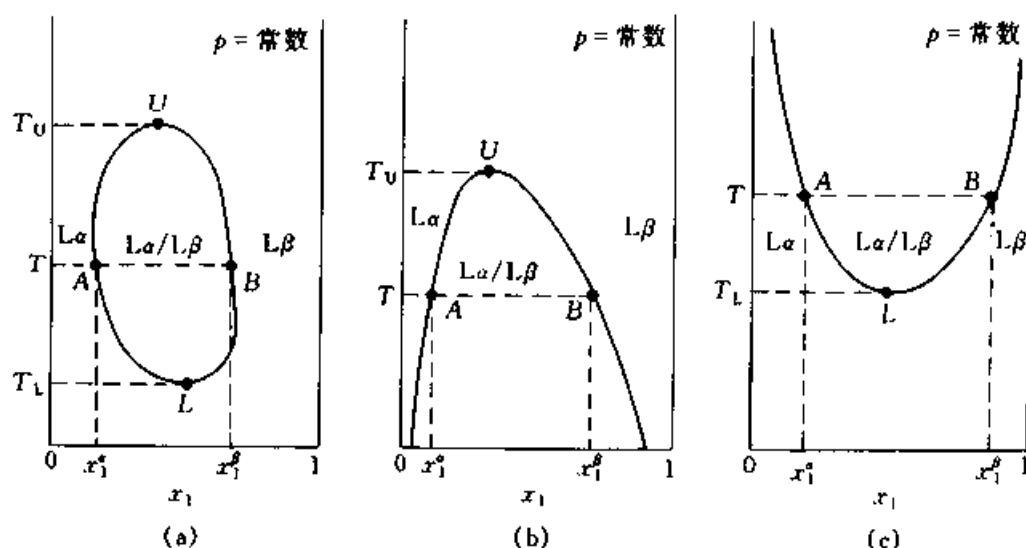


图 5-10 典型的二元液液相图

图5-10表明,温度对溶解度的影响较大,温度的上升或降低不但引起溶解度的变化,而且可能导致部分互溶和完全溶解之间的转化。图5-10(a)中的岛形曲线所包围的是两液相共存区,其中,左侧曲线 UAL 表示富含组分2的 α 液相,即组分1在组分2中的溶解度;而右侧曲线 UBL 代表富含组分1的 β 液相,即组分2在组分1中的溶解度, UAL 和 UBL 称为双结点曲线(binodal curves,也称互溶度曲线)。在特定温度 T 时,水平线与双结点曲线的割线 AB 称为结线(tie lines), A 和 B 所对应的组成 x_1^a 和 x_1^b 分别为两个平衡液相的组成。温度 T_L 和 T_U 分别称为下临界溶解温度(LCST)和上临界溶解温度(UCST)。在 $T_U > T > T_L$ 的温度范围内,才可能出现液液平衡;当 $T > T_U$ 或 $T < T_L$ 时,在全浓度范围内都是完全互溶的均相,不存在液液平衡。临界溶解点有点类似于纯流体的汽液临界点,它们都是相平衡的极限状态,在此点成平衡的两相的性质变得不可区分。

双结点曲线还有其他的形状,因为有些系统随着温度的变化,会出现液液两相区与其他类型的相区相交。若系统在降温时,双结点曲线与固相区相交,则没有LCST,如图5-10(b)所示;若系统在升温时,双结点曲线与汽相区相交,则没有UCST,如图5-10(c)所示;也有些系统即没有UCST,也没有LCST,这就是二元液液平衡的第四种类型(没有画出相图)。

(3) 相分裂的热力学条件

不同的液体混合时,有些完全互溶(如水与乙醇),有些则部分互溶(如水与苯),有些则完全不溶(如汞与环己烷的互溶度就很低)。我们将不同液体混合时的不互溶现象称为相分裂(phase splitting)。讨论相分裂的热力学条件对于研究液液平衡(如液液平衡能否存在、临界溶解温度及所用的模型能否描述液液平衡等)很有意义。在第4章讨论活度系数模型时,我们曾指出, Wilson 模型不能用液相部分互溶的场合,其原因就是 Wilson 的 G^E 模型不能满足相分裂的条件。

我们知道,等温、等压的封闭系统中自发过程的判据是 $\Delta G < 0$ 。对于等温、等压条件下,二元液体混合物的吉氏函数仅是组成的函数。随着两液体的

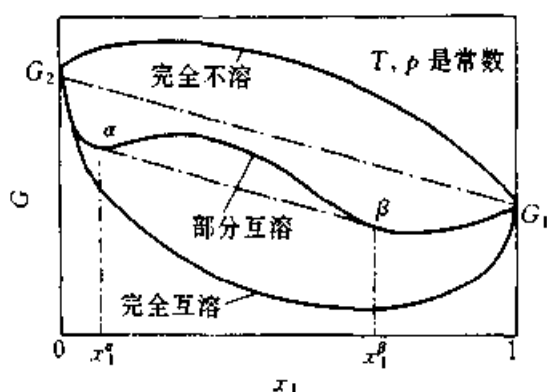


图 5-11 等温、等压条件下二元液体的 $G \sim x_1$ 曲线与相分裂情况

的互溶性的差异,有三种不同的 $G \sim x_1$ 的曲线,见图 5-11,两条虚线是表示已发生相分裂的多相稳定系统。直线 G_1G_2 上面的一条曲线表示的是两组完全不相溶的系统,即分裂成为两个纯液相;直线 G_1G_2 下面的一条曲线表示两液体分部分互溶,当总组成处于曲线 $G_2\alpha$ 和 βG_1 段,则是完全互溶的稳定混合物,但当总组成处在曲线段 $\alpha\beta$ 时,则要发生相分裂,形成两个平衡液相 α 和

β , 其组成分别是 x_1^α 和 x_1^β , 其平衡状态的 $G \sim x_1$ 是直线 $\alpha\beta$; 下方的一条实的曲线是表示全浓度范围内完全互溶的稳定系统。

早在《物理化学》中就知道,等温、等压条件下的封闭系统,平衡的判据是吉氏函数最小。若两个液相混合时,混合过程的吉氏函数变化 $\Delta G > 0$, 则形成的液体混合物是一个不稳定系统,即将要发生相分裂;相反,若混合过程的吉氏函数变化 $\Delta G < 0$, 则形成的液体混合物是一个稳定系统,即均相溶液,不会有液液平衡存在。由二元系统的混合过程性质变化的定义

$$\Delta G = G(T, p, \{x\}) - [x_1 G_1(T, p) + x_2 G_2(T, p)]$$

再结合图 5-11 知,曲线至对应虚线的垂直距离代表了 ΔG 。凸拱形曲线部分,曲线位于虚线上方,其 $\Delta G > 0$, 系统将发生相分裂;凹陷形曲线部分,曲线位于虚线下方,其 $\Delta G < 0$, 系统形成均相溶液。不稳定系统的 $G \sim x_1$ 曲线的特点是至少有一个极大值和两个极小值,或曲线的凹口向下,其数学上的必要条件是

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \right)_{T, p} < 0 \quad (5-50)$$

我们知道,二元混合物的吉氏函数可以表示成

$$G = G^{\text{id}} + G^{\text{E}} = G_1x_1 + G_2x_2 + RT(x_1\ln x_1 + x_2\ln x_2) + G^{\text{E}} \quad (5-51)$$

式(5-51)代入式(5-50)得到相分裂条件是

$$\left(\frac{\partial^2 G^{\text{E}}}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} + \frac{RT}{x_1x_2} < 0 \quad (5-52)$$

例题 5-11 试问符合 $G^{\text{E}} = Ax_1x_2$ (其中, $A = 7000\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) 的二元混合液体在 300K 时是否有液液分层现象存在? 若有, 两相区的范围怎样?

解: 由于

$$\left(\frac{\partial^2 G^{\text{E}}}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} = 7000 \times (-2) = -14000 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$$

代入相分裂条件式(5-52)得

$$-14000 + \frac{8.314 \times 3000}{x_1(1-x_1)} < 0$$

解不等式得 $0.092 < x_1 < 0.908$ 。在此范围内, 为液液分层区, 而 $0 < x_1 < 0.092$ 和 $0.908 < x_1 < 1$ 是互溶区。

请考虑: 当 $A=0$ 时 (即理想溶液), 是否能描述液相分裂; 另外, Wilson 模型的情况又怎么样 (用二元系统讨论)?

例题 5-12 已知某二元液体的 G^{E} 模型是 $G^{\text{E}} = RT \left(\frac{-975}{T} + 22.4 - 3\ln T \right) x_1x_2$, 问: (a) 该系统是否有 UCST 和 LCST 存在? (b) 若有, 试求这两点的温度。

解: 我们知道, UCST 和 LCST 是液相分裂的极限温度, 即在 $T_L < T < T_U$ 内满足式(5-52), 在 $T=T_U$ 和 $T=T_L$ 时, 有

$$\left(\frac{\partial^2 G^{\text{E}}}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} + \frac{RT}{x_1x_2} = 0$$

因为

$$\left(\frac{\partial^2 G^{\text{E}}}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} = RT \left(\frac{-975}{T} + 22.4 - 3\ln T \right) \times (-2)$$

代入上式得

$$\left(\frac{-975}{T} + 22.4 - 3\ln T \right) \times (-2) + \frac{1}{x_1x_2} = 0$$

由于 $x_1 + x_2 = 1$, 所以, 当 $x_1 = x_2 = 0.5$ 时, $\frac{1}{x_1x_2}$ 有极小值 4, 即 $\frac{1}{x_1x_2} \geq 4$, 代入上式得

$$\left(\frac{-975}{T} + 22.4 - 3\ln T \right) \times (-2) + 4 \leq 0$$

或

$$\frac{325}{T} + \ln T \leq 6.8$$

数值求解不等式, 得解为

$$372.9 \leq T \leq 391.2$$

所以

$$T_L = 372.9\text{K} \text{ 和 } T_U = 391.2\text{K}$$

5.3.2 汽液液平衡

前面已经指出, 有些液液平衡系统没有 UCST [如图 5-10(c) 所示], 因为

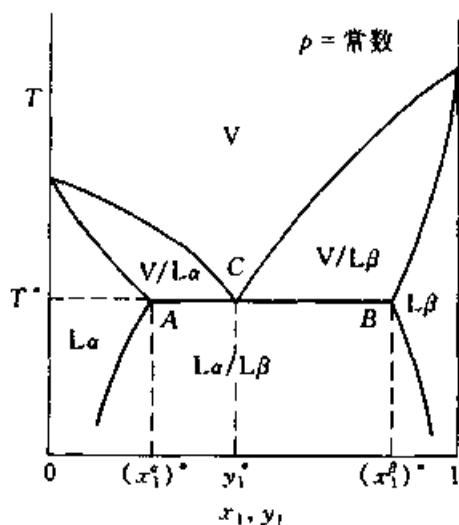


图 5-12 二元等压汽液液平衡相图

随着温度的升高, 液液互溶度曲线 (双结点曲线) 与汽液平衡的泡点曲线相交, 就产生了汽液液平衡 (VLLE)。图 5-12 就是一种常见的汽液液相图。

图 5-12 中的 C 点具有互溶液相汽液平衡中的最低温度共沸点的特性。严格地讲 C 点并不是一个共沸点, 因为组成是 y_1^* 的汽相同时与两相液 [组成是 $(x_1^*)^*$ 和 $(x_1^*)^*$] 成汽液平衡, 但是有一个平衡温度 T^* 。

汽液液三相平衡的准则是: 除各相的 T, p 相等外, 各相的组分逸度也相等, 即

$$\hat{f}_i^s = \hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad (i=1, 2, \dots, N)$$

对于低压下的二元系统, 上式的汽液液平衡准则可以转化为下列四元方程组

$$\left. \begin{aligned} p_1^s x_1^s \gamma_1^s &= p y_1 \\ p_1^s x_1^\beta \gamma_1^\beta &= p y_1 \\ p_2^s (1-x_1^s) \gamma_2^s &= p (1-y_1) \\ p_2^s (1-x_1^\beta) \gamma_2^\beta &= p (1-y_1) \end{aligned} \right\} \quad (5-53)$$

二元汽液液平衡系统的自由度为 1, 指定某一独立变量 (如压力 p), 从式 (5-53) 就能求解出其余四个从属变量 $T^*, y_1^*, x_1^s, x_1^\beta$ (图 5-12)。

对于较高压力的系统, 汽相的组分逸度需要用状态方程模型计算, 或汽、液相的组分逸度均采用状态方程来计算。

例题 5-13 对于互溶度很小的两个液体形成的汽液液系统, 若近似地认为在液相中两组分互不相溶 (即形成纯的液相), 这种系统的汽液液相图如例

图 5-2 所示。(a) 试分析相图上重要的点、线、面, 并指出汽液平衡的泡点线和露点线, 液液平衡的双结点曲线; (b) 讨论相平衡关系; (c) 决定 E 点。

解: (a) 图中的 T_{b1}, T_{b2} 分别是两纯组分的在压力 p 下的沸点。标有 V 的区域是汽相区; 区域 $AECA$ 和 $BEDB$ 是两个汽液共存区。汽液平衡的露点线分别是曲线 AE 和 BE , 由于认为两液相几乎完全不相溶, 故对应于它们的泡点线实际上是 AC (即 $x_1 \approx 0$) 和 BD (即 $x_1 \approx 1$)。

E 点是一个温度最低共沸点, 与液相互溶系统所不同的是, E 是一个汽-液-液三相共存点, 尽管汽相组成与液相的总组成是相等的, 即 $x^E = y^E$, 但这里的液相总组成没有意义, 因为液相是非均相混合物。

相图的下部分是 L_2/L_1 的两液相共存区, 代表了两个几乎是纯物质的液液平衡, 故意双结点曲线就是 $C0$ 和 $D1$ 。

(b) 在低压条件下, 设汽相作为理想气体, $AECA$ 区相的汽液平衡关系是

$$py_2 = p_2^s x_2 \gamma_2$$

因为 $x_2 \rightarrow 1$, 由对称归一化知, $\gamma_2 \rightarrow 1$, 代入上式得

$$y_2 = \frac{p_2^s}{p}$$

对于 $BEDB$ 区, 同样存在下列汽液平衡关系

$$y_1 = \frac{p_1^s}{p}$$

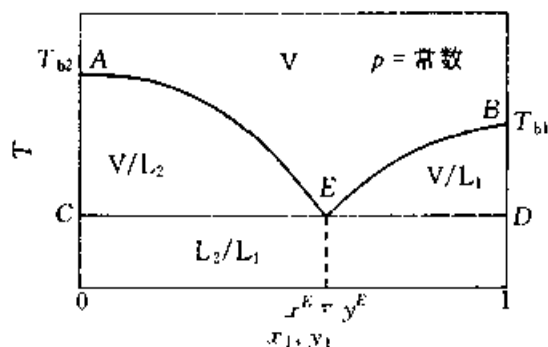
(c) 对于 E 点, $y_1 + y_2 = 1$, 故有

$$p = p_1^s + p_2^s \text{ 和 } y^E = \frac{p_1^s}{p_1^s + p_2^s}$$

由于纯物质的蒸汽压仅是温度的函数, 故从 $p = p_1^s + p_2^s$ 可以得到一定压力 p 下的平衡温度 T^E , 进而得到 y^E 。

由此可见, 液相互不相溶系统的平衡汽相组成只与系统的总压力 (或平衡温度) 有关, 与液相的总组成 (即两组分的相对含量) 无关。

在许多与水溶解度很小的有机物的分离中, 常用水蒸汽蒸馏的方法, 其原理就是这样。通过水蒸汽将液相中的有机物带出, 汽相经过冷凝后分层得到较纯的有机相, 其带出的汽相组成只决定于系统的总压, 而与液相中水和



例图 5-2 液相完全不相溶的
汽液液平衡系统

有机物的相对量没有关系。

5.3.3 固液平衡

有些液液平衡系统没有 LCST [如图 5-10 (b) 所示], 因为随着温度的下降, 液液互溶度曲线与凝固点曲线相交。

固液平衡也是一类重要的相平衡, 如在冶金学领域中, 固液平衡的数据和模型受到重视。在有机物的结晶分离中, 固体在溶剂中的溶解度数据也十分有用。

液体与固体之间的平衡分为溶解平衡和熔化平衡, 我们讨论的重点是固体在溶剂中的溶解度问题 (因为溶剂在固相中的溶解度极小, 即认为是纯固相), 所得到的方程同样适用于熔化平衡中的某些场合 (如生成不互溶固相的系统, 即纯固相)。

另外, 与研究液液平衡一样, 由于压力不是很高, 也不必考虑压力对固液平衡的影响。

若以下标 “2” 来表示固体溶质, 以下标 “1” 表示液体溶剂。当在一定温度条件达到固液平衡时, 除固、液两相的 T, p 相等外, 组分逸度也是相等的, 对于溶质组分 2, 有

$$\hat{f}_2 = \hat{f}_2^s \quad (5-54)$$

液相中溶质的组分逸度用活度系数计算, 即 $\hat{f}_2 = f_2^l \gamma_2 x_2$ (f_2^l 是纯液体溶质的逸度); 由于溶剂在固相中的溶解度很小, 即固相接近于纯溶质, 故 $\hat{f}_2 = f_2^s$ (f_2^s 是纯固体溶质的逸度)。代入式 (5-54) 得溶质在液相中的溶解度

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \left(\frac{f_2^s}{f_2^l} \right) \quad (5-55)$$

因不考虑压力对凝聚态 (液相、固相) 逸度的影响, 则 f_2^s 和 f_2^l 分别是系统温度下固相和液相的逸度。将热力学关系式 (3-79)

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p = - \frac{H - H^*}{RT^2} \quad (3-81)$$

应用于纯物质的熔化相变过程, 有

$$d \ln \frac{f_2^s}{f_2^l} = - \frac{H_2^s - H_2^l}{RT^2} dT = - \frac{\Delta H_2^{fus}}{RT^2} dT \quad (5-56)$$

为了方便, 假设熔化焓 ΔH_2^{fus} 是常数, 从溶质的熔点 T_{m2} 至系统温度 T , 积分式 (5-56), 得

$$\ln \frac{f_2^s}{f_2^l} = \frac{\Delta H_2^{fus}}{R} \left(\frac{1}{T_{m2}} - \frac{1}{T} \right) \quad (5-57)$$

将式 (5-57) 代入式 (5-55), 得到溶质 2 在溶剂 1 中的溶解度 (也可以理解为熔点下降)

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[\frac{\Delta H_2^{\text{fus}}}{R} \left(\frac{1}{T_{m2}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (5-58)$$

其中,液相中溶质的活度系数 γ_2 可以由活度系数模型计算。

对于混合溶剂场合,溶解度的计算式与式(5-58)是一样的,只是式中的 γ_2 是多元系统的活度系数,而不再是二元系统。

前面已经指出,溶解平衡与一种简单的熔化平衡是等价的,即生成纯固相(或完全不互溶的固相)的系统,如图 5-13 所示,是不互溶固相的溶解度曲线(是液-固-固相图,非常类似于例图 5-2 的液相完全不互溶的汽液液相图)。

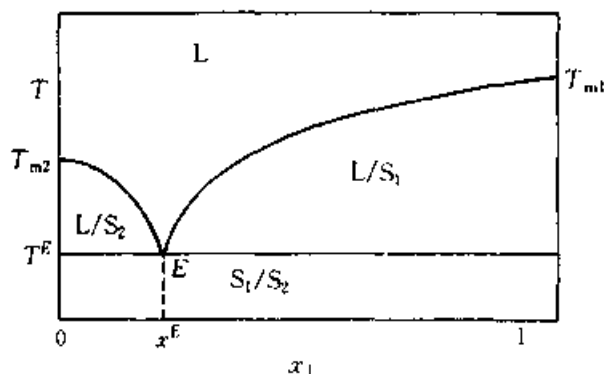


图 5-13 固相不互溶系统的固液平衡

相图分为四个区,上方为液相区(L),下方是互不相溶的固相区(S_1/S_2),左边和右边分别是液相与两纯固体的共存区(L/S_2 和 L/S_1)。

相图中有一点 E,表示液相与两个固相共存的最底温度,称为最低共熔点,该点的温度称为最低共熔温度(T^E)。这种系统是在有机物的结晶过程中最常见的。

很明显,相图中的左边曲线($T_{m2}E$)实际上就是纯固体 2(溶质)在溶剂 1 中的溶解度曲线,其方程式是(5-58),当 $x_1 < x^E$ 的溶液冷却结晶时,析出纯的固体 2,直到至 T^E ;右边的曲线($T_{m1}E$)是纯固体 1(溶质)在溶剂 2 中的溶解度曲线,其方程式是下式(5-59),当 $x_1 > x^E$ 的溶液冷却结晶时,析出纯的固体 1,直至 T^E 。

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_1} \exp \left[\frac{\Delta H_1^{\text{fus}}}{R} \left(\frac{1}{T_{m1}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (5-59)$$

最低共熔点 E 就是两条溶解度曲线的交点,故可以联列求解方程组式(5-58)和式(5-59)得到。

例题 5-14 苯(1)和萘(2)的熔点分别为 $T_{m1}=5.5^\circ\text{C}$, $T_{m2}=79.9^\circ\text{C}$, 其摩尔熔化焓分别是 $\Delta H_1^{\text{fus}}=9.873\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H_2^{\text{fus}}=19.08\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。若苯和萘形成的液相混合物可以视为理想溶液,而它们的固相互不相溶,并形成最低共熔点。求 (a) 固体苯在萘中的溶解度随温度的变化曲线; 固体萘在苯中的溶解度随温度的变化曲线; (b) 最低共熔点的温度和组成; (c) 计算 $x_1=0.9$ 的苯(1)-萘(2)溶液的凝固点, 1mol 此混合物结晶后最多能得到多少纯苯? 温度应降到多少?

解: (a) 由于液相是理想溶液, 即 $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$, 则。固体苯 (1) 在萘 (2) 中的溶解度随着温度的变化曲线是式 (5-59), 即

$$x_1 = \frac{1}{\gamma_1} \exp \left[\frac{\Delta H_1^{\text{fus}}}{R} \left(\frac{1}{T_{m1}} - \frac{1}{T} \right) \right] = \exp \left[\frac{9.873 \times 1000}{8.314} \left(\frac{1}{278.65} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$= \exp \left(4.26 - \frac{1187.52}{T} \right)$$

适用范围 ($x^E \leq x_1 \leq 1; T^E \leq T \leq T_{m1}$)

固体萘 (2) 在苯 (1) 中的溶解度随着温度的变化曲线是式 (5-58), 即

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp \left[\frac{\Delta H_2^{\text{fus}}}{R} \left(\frac{1}{T_{m2}} - \frac{1}{T} \right) \right] = \exp \left[\frac{19.08 \times 1000}{8.314} \left(\frac{1}{353.1} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$= \exp \left(6.5 - \frac{2294.92}{T} \right)$$

适用范围 ($1 - x^E \leq x_2 \leq 1; T^E \leq T \leq T_{m2}$)

(b) 最低共熔点是两条溶解度曲线之交点, 因为 $x_1 + x_2 = 1$, 试差法解出 $T^E = 270.15\text{K}$, 再代入任一条溶解度曲线得到 $x^E = 0.13$

(c) 当 $x_1 = 0.9$ 时, 应位于第一条曲线的范围内, 代入后解得 $T = 271.93\text{K}$, 也是该溶液的凝固点。

对照图 5-13, $x_1 = 0.9$ 的混合物落在右侧的曲线上, 降温至凝固点 $T = 271.93\text{K}$ 后, 应该析纯组分 (1), 即苯。当温度降低到 $T^E = 270.15\text{K}$ 时, 析出了最多的纯固体苯, 设为 B mol, 由物料平衡

$$1 \times 0.9 = B \times 1 + (1 - B)x_1^E$$

$$B = \frac{1 \times 0.9 - 1 \times x_1^E}{1 - x_1^E} = \frac{0.9 - 0.13}{1 - 0.13} = 0.816 (\text{mol})$$

可以看到, 由于最低共熔点的存在, 溶解了溶质的溶剂的凝固点较纯溶剂的凝固点降低了。这与物理化学中的凝固点降低的原理是一样的, 此处是更定量化的描述。若是非理想溶液, 则活度系数可以由有关模型计算。

式 (5-58) 和式 (5-59) 是二元混合物的表达式, 对于多元系统, 固体 i 在混合溶剂中的溶解度是

$$x_i = \frac{1}{\gamma_i} \exp \left[\frac{\Delta H_i^{\text{fus}}}{R} \left(\frac{1}{T_{mi}} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

其中, γ_i 必须由多元活度系数模型计算。

5.4 混合物热力学性质的相互推算

混合物性质的推算在工程和研究中很有意义, 特别是在缺少实验数据的条件下, 显得更重要。性质推算是化工热力学中的重要内容。

我们已经知道, 经典热力学原理给出了不同热力学性质之间的普遍化关系, 与一定的模型相结合, 可以实现不同性质之间的相互推算。按所采用模

型的不同,推算方法也可以分为 EOS 法和 γ 法。前者既能用于纯物质系统,也能用于混合物系统,并适合于几乎所有的热力学性质,后者只能用于混合物系统。

无论是混合物的状态方程还是活度系数模型,都含有与混合物性质有关的参数,如混合法则中的相互作用参数和活度系数模型中的能量参数或模型参数。它们一般是通过拟合混合物的实验数据得到,这一过程通常称为关联。相互作用参数或能量参数本质上是反映了分子间相互作用,通过关联某种热力学性质得到的参数,可以用于计算混合物的其他性质,这一过程称为推算。但是经验模型难以完全正确地反映系统的特征,所以,热力学性质之间相互推算的结果可能与实验数据有所差距。一般说来,推算结果与实际的符合程度决定于模型的正确性和系统的复杂性。

5.4.1 EOS 法

一个优秀的状态方程 + C^E 的信息,可以计算出几乎所有的热力学性质。如基于状态方程计算焓、熵、饱和热力学性质等都可以认为是从 p - V - T 推算其他热力学性质。

用状态方程模型计算混合物性质时,首先从混合物的某一热力学性质关联得到相互作用参数的数值(实践表明,对于一些较简单的系统,可以用零相互作用参数来预测混合物的性质),再用所得到的相互作用参数计算其他的热力学性质。如实际应用中,由汽液平衡数据来推算混合物的焓的数据,反过来也能进行。根据我们现在所掌握的知识,完成这些工作是没有问题的。现以下列实例来说明推算过程。

例题 5-15 已知某二元液体混合物的组成为 x_1 , 试用 PR 方程推导出该混合物在一定 T 、 p 下的混合焓的表达式,指出计算混合焓所需要的输入参数,并讨论与汽液平衡的推算问题。

解: 混合焓是均相定组成混合物的性质,应属于 3.10.2 的内容。在此是为了说明用状态方程进行不同热力学性质之间的相互推算。

由混合焓的定义式 (4-47) 得

$$\begin{aligned}\Delta H &= H - \sum_{i=1}^N x_i H_i = H - H^{\text{ig}} - \sum_{i=1}^N x_i H_i + H^{\text{ig}} \\ &= (H - H^{\text{ig}}) - \left(\sum_{i=1}^N x_i H_i - \sum_{i=1}^N x_i H_i^{\text{ig}} \right) \\ &= (H - H^{\text{ig}}) - \sum_{i=1}^N x_i (H_i - H_i^{\text{ig}})\end{aligned}$$

其中, $H - H^{\text{ig}}$ 和 $H_i - H_i^{\text{ig}}$ 分别是定组成混合物和纯组分 i 的偏离焓,由第 3 章

中的表3-1知,PR 方程计算纯物质的偏离焓表达式是

$$\frac{H_i - H_i^g}{RT} = Z_i - 1 - \frac{1}{2^{1.5} b_i RT} \left[a_i - T \left(\frac{da_i}{dT} \right) \right] \ln \frac{V_i + (\sqrt{2} + 1)b_i}{V_i - (\sqrt{2} - 1)b_i}$$

其中

$$\left(\frac{da_i}{dT} \right) = -m \left(\frac{a_i a_{ci}}{T T_{ci}} \right)^{0.5}$$

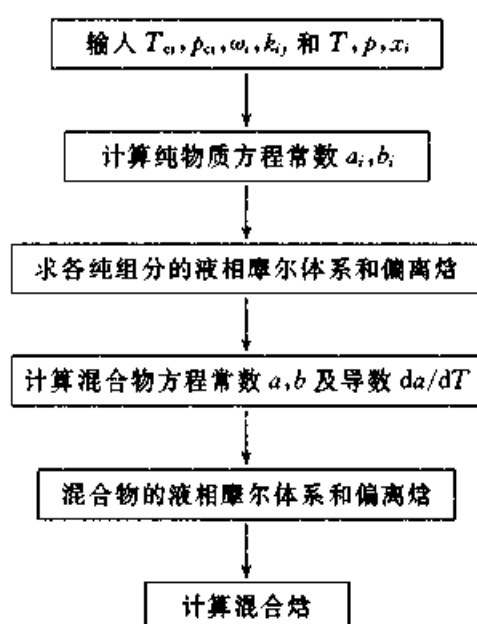
PR 方程计算混合物的偏离焓公式与纯物质的偏离焓公式类似,仅是将纯物质的摩尔性质替换为混合物的摩尔性质,将纯组分的模型参数替换为混合物的参数,如

$$\frac{H - H^g}{RT} = Z - 1 - \frac{1}{2^{1.5} b RT} \left[a - T \left(\frac{da}{dT} \right) \right] \ln \frac{V + (\sqrt{2} + 1)b}{V - (\sqrt{2} - 1)b}$$

并由 PR 方程的混合法则,式(2-57)和式(2-58),得到

$$\left(\frac{da}{dT} \right) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N x_i x_j (1 - k_{ij}) \left[\sqrt{\frac{a_j}{a_i}} \left(\frac{da_j}{dT} \right) + \sqrt{\frac{a_i}{a_j}} \left(\frac{da_i}{dT} \right) \right]$$

首先要输入各纯物质的 T_{ci} , p_{ci} , ω_i , 以计算纯物质的方程常数,再由二元相互作用参数 k_{ij} , 得到混合物的方程常数。PR 方程计算混合焓的过程如图 5-3 所示。



例图 5-3 PR 方程计算混合焓

给定相互作用参数,原则上能从状态方程计算混合物所有的热力学性质。从状态方程计算的某一种性质与实验值的最佳符合,可以得到相互作用参数的数值,由此再用于推算其他性质或其他状态下的性质。

如从汽液平衡数据来推算混合焓时,首先要从混合物的汽液平衡数据得到 k_{ij} ,再按照例图 5-3 推算混合焓。

5.4.2 活度系数法

基于活度系数模型也能进行混合物性质的相互计算(只限于液体混合物)。在推算时,也是先要从混合物的一种性质拟合能量参数,再由所得到的

的能量参数推算其他性质。下面将以 Wilson 方程为例来说明汽液平衡与混合焓之间推算问题。

我们已经知道,混合焓等于超额焓(对称归一化),通过式(4-96)可将混合焓与活度系数联系起来

$$\Delta H = H^E = -T^2 \left[\frac{\partial(G^E/T)}{\partial T} \right]_{p, \{x\}} = -RT^2 \sum_{i=1}^N x_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p, \{x\}} \quad (5-60)$$

将二元系统的 Wilson 活度系数模型

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \left[\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1} \right] \\ \ln \gamma_2 &= -\ln(x_2 + A_{21}x_1) + x_1 \left[\frac{A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1} - \frac{A_{12}}{x_1 + A_{12}x_2} \right] \end{aligned}$$

其中

$$A_{12} = \frac{V_1^l}{V_2^l} \exp \left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right), A_{21} = \frac{V_1^l}{V_2^l} \exp \left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT} \right)$$

代入式(5-60),得到二元混合焓表达式

$$\Delta H = x_1 \left(\frac{A_{12}x_2}{x_1 + A_{12}x_2} \right) (\lambda_{12} - \lambda_{11}) + x_2 \left(\frac{A_{21}x_1}{x_2 + A_{21}x_1} \right) (\lambda_{21} - \lambda_{22}) \quad (5-61)$$

我们已经掌握了 Wilson 模型计算混合物汽液平衡的方法。由汽液平衡数据得到的 Wilson 能量参数可以从式(5-61)来推算混合焓的数据;反之,有时也可以从混合焓的数据来推算汽液平衡。这样的推算不仅在缺乏实验数据时有实际意义,而且对模型也提出了更高的要求。

有趣的是, Wilson 方程的混合焓模型,式(5-61)与 NRTL 方程的 G^E 模型,式(4-107)是一致的。

实践表明,无论用 EOS 法还是 γ 法,进行汽液平衡与混合焓之间的相互推算,有时结果还不十分令人满意,特别对一些复杂系统。故还需要完善模型,使之更好地反映客观,从而达到用一个模型计算多种性质的目标。但模型的简单性和客观性是一对矛盾,模型的研究方兴未艾。模型本身虽不属于本课程的内容,但对我们十分重要。

习 题

一、是否题

1. 在一定压力下,组成相同的混合物的露点温度和泡点温度不可能相同。
2. 在(1)-(2)的系统的汽液平衡中,若(1)是轻组分,(2)是重组分,则 $y_1 > x_1$, $y_2 < x_2$ 。
3. 纯物质的汽液平衡常数 K 等于 1。
4. 在(1)-(2)的系统的汽液平衡中,若(1)是轻组分,(2)是重组分,若温度一定,则系统的压力,随着 x_1 的增大而增大。
5. 下列汽液平衡关系是错误的: $p y_i \hat{\phi}_i^V = H_{i, \text{Solvent}} \gamma_i^* x_i$ 。
6. 对于理想系统,汽液平衡常数 $K_i (=y_i/x_i)$, 只与 T 、 p 有关,而与组成无关。
7. 对于负偏差系统,液相的活度系数总是小于 1。
8. 能满足热力学一致性的汽液平衡数据就是高质量的数据。

9. 逸度系数也有归一化问题。

10. EOS+ γ 法既可以计算混合物的汽液平衡, 也能计算纯物质的汽液平衡。

二、选择题

1. 欲找到活度系数与组成的关系, 已有下列二元系统的活度系数表达式, α , β 为常数, 请决定每一组的可接受性。

A. $\gamma_1 = \alpha x_1$; $\gamma_2 = \beta x_2$ B. $\gamma_1 = 1 + \alpha x_2$; $\gamma_2 = 1 + \beta x_1$

C. $\ln \gamma_1 = \alpha x_2$; $\ln \gamma_2 = \beta x_1$ D. $\ln \gamma_1 = \alpha x_2^2$; $\ln \gamma_2 = \beta x_1^2$

E. $\ln \gamma_1 = \frac{\alpha \beta^2 x_2^2}{(\alpha x_1 + \beta x_2)^2}$; $\ln \gamma_2 = \frac{\alpha^2 \beta x_1^2}{(\alpha x_1 + \beta x_2)^2}$

2. 二元气体混合物的摩尔分数 $y_1 = 0.3$, 在一定的 T, p 下, $\hat{\phi}_1 = 0.9381$, $\hat{\phi}_2 = 0.8812$, 则此时混合物的逸度系数为

A. 0.9097 B. 0.8987 C. 0.8982 D. 0.9092

三、填空题

1. 说出下列汽液平衡关系适用的条件

(1) $\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$ _____;

(2) $\hat{\phi}_i^v y_i = \hat{\phi}_i^l x_i$ _____;

(3) $p y_i = p_i^s \gamma_i x_i$ _____。

2. 丙酮 (1) - 甲醇 (2) 二元系统在 98.66 kPa 时, 恒沸组成 $x_1 = y_1 = 0.796$, 恒沸温度为 327.6 K, 已知此温度下的 $p_1^s = 95.39$, $p_2^s = 65.06$ kPa 则 van Laar 方程常数是 $A_{12} =$ _____, $A_{21} =$ _____。

(已知 van Laar 方程为 $\frac{G^E}{RT} = \frac{A_{12}A_{21}x_1x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2}$)

3. 组成为 $x_1 = 0.2$, $x_2 = 0.8$, 温度为 300 K 的二元液体的泡点组成 y_1 的为 (已知液相的 $\frac{G^E}{RT} = 75n_1n_2/(n_1+n_2)$, $p_1^s = 1866$, $p_2^s = 3733$ Pa) _____。

4. 若用 EOS+ γ 法来处理 300 K 时的甲烷 (1) - 正戊烷 (2) 系统的汽液平衡时, 主要困难是 _____。

5. EOS 法则计算混合物的汽液平衡时, 需要输入的主要物性数据是 _____, 通常如何得到相互作用参数的值? _____。

6. 由 Wilson 方程计算常数减压下的汽液平衡时, 需要输入的数据是 _____, Wilson 方程的能量参数是如何得到的? _____。

四、计算题

1. 试用 PR 方程计算水的饱和热力学性质, 并与附录 C-1 的有关数据比较 (用软件计算)。

在 $p = 1.554$ MPa 时的 T_b , V^v , V^l , $\ln \phi^v$, $\ln \phi^l$, ΔH^{vp} , ΔS^{vp} (T_b 是沸点温度)。

2. 一个由丙烷 (1) - 异丁烷 (2) - 正丁烷 (3) 的混合气体, $y_1 = 0.7$, $y_2 = 0.2$, $y_3 = 0.1$, 若要求在一个 30°C 的冷凝器中完全冷凝后以液相流出, 问冷凝器的最小操作压力为多少? (用软件计算)

3. 在常压和 25°C 时, 测得 $x_1=0.059$ 的异丙醇 (1) - 苯 (2) 溶液的汽相分压 (异丙醇的) 是 1720Pa。已知 25°C 时异丙醇和苯的饱和蒸汽压分别是 5866Pa 和 13252Pa。(a) 求液相异丙醇的活度系数 (对称归一化); (b) 求该溶液的 G^E 。

4. 苯 (1) - 甲苯 (2) 可以作为理想系统。(a) 求 90°C 时, 与 $x_1=0.3$ 的液相成平衡的汽相组成和泡点压力; (b) 90°C 和 101.325kPa 时的平衡汽、液相组成多少? (c) 对于 $x_1=0.55$ 和 $y_1=0.75$ 的平衡系统的温度和压力各是多少? (d) $y_1=0.3$ 的混合物气体在 101.325kPa 下被冷却到 100°C 时, 混合物的冷凝率多少?

5. 用例题 5-4 给定的数据和 Wilson 方程, 计算甲醇 (1) - 水 (2) 系统的露点 (假设气相是理想气体, 可用软件计算)。(a) $p=101325\text{Pa}$, $y_1=0.582$ (实验值 $T=81.48^\circ\text{C}$, $x_1=0.2$); (b) $T=67.83^\circ\text{C}$, $y_1=0.914$ (实验值 $p=101325\text{Pa}$, $x_1=0.8$)。

6. 测定了异丁醛 (1) - 水 (2) 系统在 30°C 时的液液平衡数据是 $x_1^s=0.8931$, $x_1^d=0.0150$ 。(a) 由此计算 van Laar 常数 (答案是 $A_{12}=4.32$, $A_{21}=2.55$); (b) 推算 $T=30^\circ\text{C}$, $x_1=0.915$ 的液相互溶区的汽液平衡 (实验值: $p=29.31\text{kPa}$)。已知 30°C 时, $p_1^s=28.58\text{kPa}$, $p_2^s=4.22\text{kPa}$ 。

7. A-B 是一个形成简单最低共熔点的系统, 液相是理想溶液, 并已知下列数据

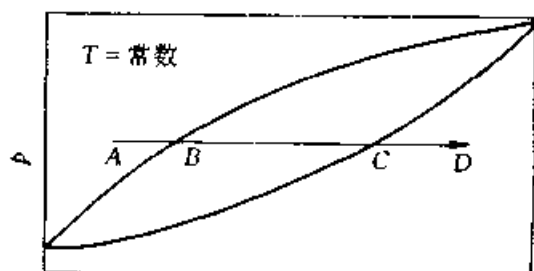
组 分	T_m/K	$\Delta H_f^{(u)}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
A	446.0	26150
B	420.7	21485

(a) 确定最低共熔点 (答案: $x_A=0.372$, $T_E=391.2\text{K}$)

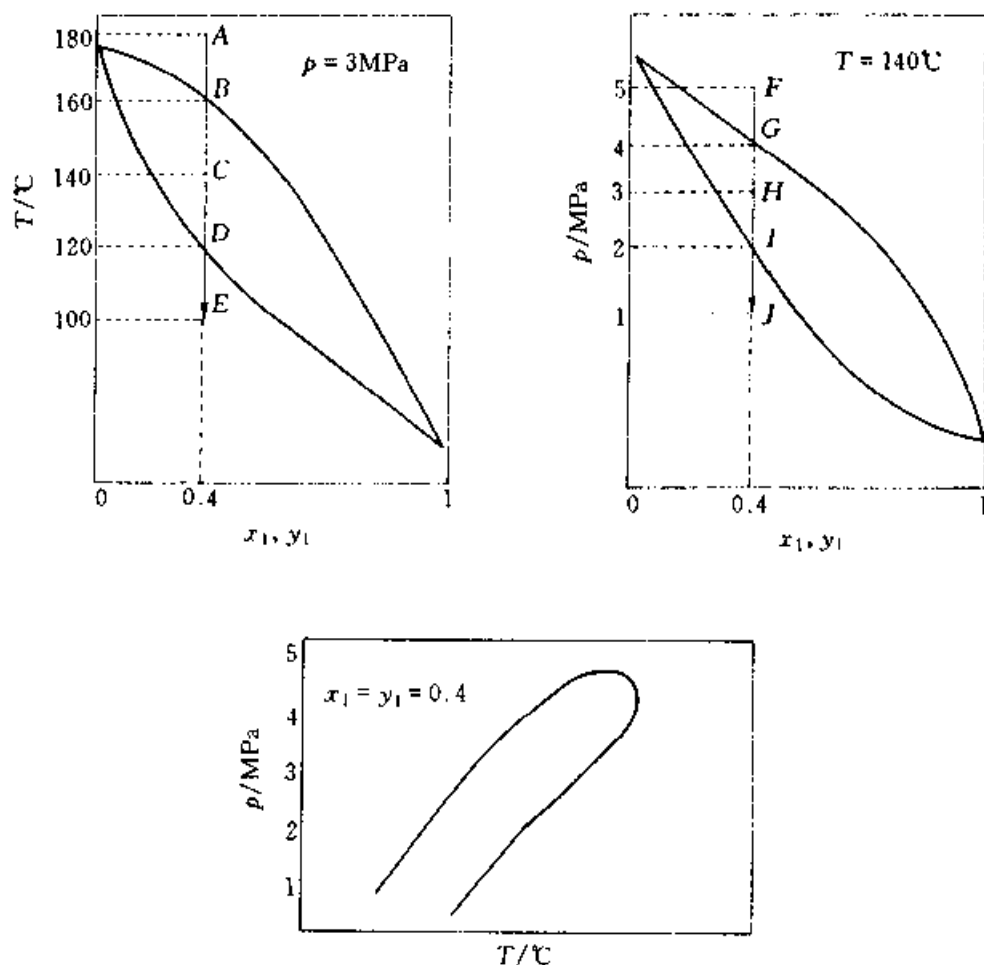
(b) $x_A=0.865$ 的液体混合物, 冷却到多少温度开始有固体析出? 析出为何物? 每摩尔这样的溶液, 最多能析多少该物质? 此时的温度是多少? (答案: 析出温度 437K, 析出率 0.785)。

五、图示题

1. 描述下列二元 p - x - y 图中的变化过程 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$, _____



2. 将下列 T - x - y 图的变化过程 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow E$ 。 x_1, y_1 p - x - y 图上的变化过程 $F \rightarrow G \rightarrow H \rightarrow I \rightarrow J$ 表示在 p - T 图 (组成 = 0.4) 上。



六、证明题

1. 若用积分法进行二元汽液平衡数据的热力学一致性检验时, 需要得到 $\ln(\gamma_1/\gamma_2) \sim x_1$ 数据。在由汽液平衡数据计算 γ_1, γ_2 时, 若采用 $p_i y_i \hat{\phi}_i = p_i^s x_i \gamma_i$ ($i=1, 2$) 的平衡准则, 此时需要计算 $\hat{\phi}_i^s$, 若由 virial 方程 $Z = 1 + \frac{BP}{RT}$ (其中 $B = y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22}$) 来计算 $\hat{\phi}_1^s, \hat{\phi}_2^s$ 。试证明

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{p y_1}{p_1^s x_1} + \frac{B_{11}(p - p_1^s) + p \delta_{12} y_2^2}{RT}; \ln \gamma_2 = \ln \frac{p y_2}{p_2^s x_2} + \frac{B_{22}(p - p_2^s) + p \delta_{12} y_1^2}{RT}$$

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \ln \frac{(y_1/y_2)}{(x_1/x_2)} - \ln \frac{p_1^s}{p_2^s} + \frac{(B_{11} - B_{22})p - (B_{11}p_1^s - B_{22}p_2^s) - p \delta_{12}(y_1 - y_2)}{RT}$$

其中 $\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$ 。

2. 对于低压的恒温二元汽液平衡系统, 用 Gibbs-Duhem 方程证明有下列关系存在

(a) $\frac{dp}{dy_1} = \frac{p(y_1 - x_1)}{y_1(1 - y_1)}$; (b) $\frac{dy_1}{dx_1} = \frac{y_1(1 - y_1)}{y_1 - x_1} \frac{d \ln p}{dx_1}$; (c) $x_1 = y_1 \left[1 - \frac{(1 - y_1)}{p} \frac{dp}{dy_1} \right]$;

(d) $\left(\frac{dp}{dy_1} \right)_{x_1=y_1=0} = 1/[1/p_2^s + 1/(dp/dy_1)_{x_1=y_1=0}]$;

$$(e) \left(\frac{dp}{dy_1} \right)_{x_1=y_1=1} = 1/[1/(dp/dx_1)_{x_1=y_1=1} - 1/p_1^s]$$

3. 有人说只有 $\frac{G^E}{RT} \geq 0.5$, 才可能表达二元系统的液液相分裂。这种说法是否有道理?

参 考 文 献

[1] 胡英著. 近代化工热力学——应用研究的新进展. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1994

第6章 流动系统的热力学原理及应用

6.1 引言

前面几章介绍了封闭系统的热力学原理，并运用于均相系统和非均相系统中热力学的物性计算。本章将重点介绍稳定流动过程及其热力学原理，其理论基础就是热力学第一定律和第二定律，对化工过程的能量转化、传递、使用和损失情况进行分析，揭示能量消耗、大小、原因和部位，为改进工艺过程，提高能量利用率指出方向和方法。

化工生产需要消耗各种形式的能量，由热力学基本原理可知，能量不仅有数量，而且有质量（品位）。例如，1kJ 功和 1kJ 热，从热力学第一定律来看，它们数量上是相等的，但是从热力学第二定律来看，它的质量不相当，功可以全部转化为热，而热通过热机只能部分变为功，最大的热机效率是可逆机效率，所以说功的质量高于热。

自然界的能量可分为低级能量和高级能量。理论上完全可以转化为功的能量称为高级能量，如机械能、电能、水力能和风能等；理论上不能完全转化为功的能量称为低级能量，如热能、热力学能和焓等。在化工生产中，从高级能量贬值到低级能量的现象普遍存在，如常见的传热过程，蒸汽从高温热贬值到低温热，作功能力将有所损耗，这点是不可避免的，合理的使用方法是高压蒸汽用于高温、高压情况，并且贬值到中压蒸汽进行利用，最后减压至低压状态，作为生活用热。

因此，研究化工过程中的能量变化，既要节约用能，降低能量消耗，又要经济合理的用能，热力学的基本原理为我们指引了方向。

6.2 热力学第一定律

6.2.1 封闭系统的热力学第一定律

一切物质都具有能，能是物质固有的特性。通常，能量可分为两大类，一类是系统蓄积的能量，如动能、势能和热力学能，它们都是系统状态的函数。另一类是过程中系统和环境传递的能量，常见有功和热量，它们就不是状态函数，而与过程有关。热量是因为温度差别引起的能量传递，而做功是由势差引起的能量传递。因此，热和功是两种本质不同且与过程传递方式有关的能量形式。

能量的形式不同,但是可以相互转化或传递,在转化或传递的过程中,能量的数量是守恒的,这就是热力学第一定律,即能量转化和守恒原理。

在闭系非流动过程中的热力学第一定律数学表达式为

$$\Delta U = Q - W \quad (3-1)$$

我们已经知道,热力学状态函数(有些是差值)可以借助于热力学原理,结合适当的模型和基础数据得到。热力学第一定律就建立起热和功的关系。如果我们可以得到实际过程中传递的热量,那么实际过程的作功能力就可知了。封闭系统内,克服恒定外压所做的体积功的计算公式为

$$\delta W = p_{\text{外}} dV \quad (6-1)$$

对于可逆过程,则上式变为:

$$W_{\text{rev}} = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (6-2)$$

式中, p 为系统的压力。

由此可见,只有可逆功可以采用适当的状态方程式进行积分计算,除此之外,只有通过热力学第一定律间接得到了。

化工生产中经常遇到的是稳定流动过程,下面我们要讨论稳定流动过程的能量平衡问题。

6.2.2 稳定流动系统的热力学第一定律

所谓稳定流动状态指的是:流体流动途径中所有各点的状况都相等,且不随时间而变化,即所有质量和能量的流率均为常量,系统中没有物料和能量的积累。图 6-1 为稳定流动系统示意图。

流体(液体或气体)从截面 1 通过设备流到截面 2,在截面 1 处流体进入设备所具有的状况用下标 1 表示,此处距基准面的高度为 z_1 ,流动平均速度 u_1 ,比容 V_1 ,压力 p_1 以及热力学能 U_1 等。同样在截面 2 处流体流出所具有的状况用下标 2 表示。

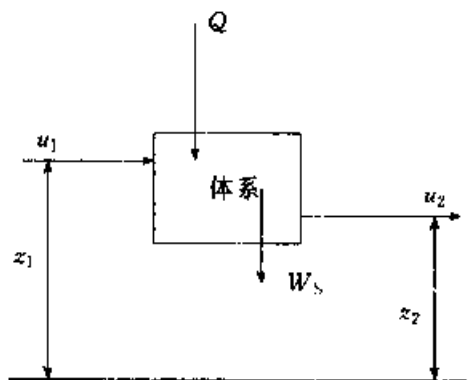


图 6-1 稳定流动过程

考察的基准是单位质量的流体,带人、带出能量的形式为动能 ($u^2/2$),势能 (gz) 和热力学能 (U)。

稳定流动系统的热力学第一定律表达式为:

$$\Delta U + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z = Q - W \quad (6-3)$$

式中, g 为重力加速度, Q 和 W 是单位质量流体由环境吸收的热量和对环境

所做的功。

式(6-3)中的功 W 并非图 6-1 中的轴功 W_s , 轴功是表示流体流经设备的运动机构时通过轴传递的功。流体流经设备时除了做轴功之外, 还由于流体会随着不同截面, 以及温度、压力的变化而产生膨胀和压缩而产生的流动功。

若截面 1 的面积为 A_1 , 作用力为 $p_1 A_1$, 流体的单位质量体积为 V_1 , 则作用长度为 V_1/A_1 , 所作功为 $W_1 = p_1 A_1 \frac{V_1}{A_1} = p_1 V_1$

同理, 截面 2 $W_2 = p_2 V_2$

pV 通常称为“流动功”。流体所做功是轴功和净流动功之和, 即

$$W = W_s + p_2 V_2 - p_1 V_1 \quad (6-4)$$

将式(6-4)代入式(6-3), 且因为 $H = U + pV$, 所以得到

$$\Delta H + g\Delta z + \frac{1}{2}\Delta u^2 = Q - W_s \quad (6-5)$$

式中, Δ 表示从截面 1 到截面 2 的变化。此式即为稳定流动过程的热力学第一定律数学表达式。按照 SI 单位制, 每一项的单位是 $J \cdot kg^{-1}$ 。

上式写成微分形式, 即

$$dH + gdz + udu = \delta Q - \delta W_s \quad (6-6)$$

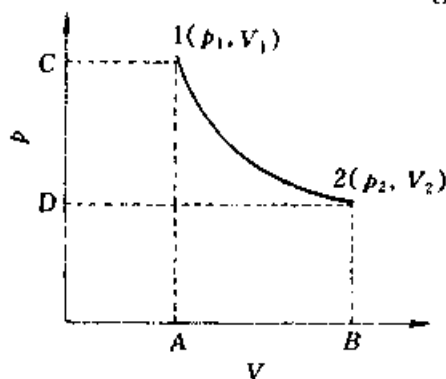


图 6-2 功在 p - V 图上的表示

1-2 为等温线

$$\int_{V_1}^{V_2} p dV = \text{面积 } A12B$$

$$-\int_{p_1}^{p_2} V dp = \text{面积 } C12D$$

在热力学的许多应用中, 动能和势能与其他能量相比是较小的, 若略去不计, 式(6-5)变为

$$\Delta H = Q - W_s \quad (6-7)$$

根据式(6-6)可以推导出可逆条件下的轴功表达式为

$$W_{s,rev} = - \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (6-8)$$

请注意, 式(6-8)与式(6-2)是不一样的热力学变量, 它们可以在 p - V 图上表示出来, 见图 6-2。

例题 6-1 将 90°C 的热水, 以 $12\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 速率从储罐 1 输送到高度为 15m 的储罐 2, 热水泵的电动机功率为 1.5kW , 并且热水经过一个冷却器, 放出热量的速率为 $2.5 \times 10^6 \text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$, 试问: 储罐 2 的水温度是多少?

解: 此例题是稳定流动过程式(6-5)的应用, 水在储罐的流动速度很慢, 可以忽略动能变化, 其他能量项单位为 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

从附录C水性质表中可查得, 90°C 时水的密度为 $965.3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 则水的质量流率为

$$965.3 \times 12 = 11583.6\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$$

得到放出的热量 $Q = -\frac{2.5 \times 10^6}{11583.6} = -215.8\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

轴功 $W_s = -\frac{1.49 \times 3600}{10936.41} = -0.49\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

势能 $g\Delta z = 9.8 \times 15 \times 10^{-3} = 0.147\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

将上述各项代入式 (6-5), 得到

$$\Delta H = Q - W_s - g\Delta z = -215.8 - (-0.466) - 0.147 = -215.48\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

从饱和水性质表中可查得 90°C 时饱和液体的焓

$$H_1 = 376.92\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

则 $H_2 = \Delta H + H_1 = -215.48 + 376.92 = 161.44\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$

从水性质表中可内插查到此时的温度约为 38.5°C 。

6.3 热力学第二定律和熵平衡

6.3.1 热力学第二定律

这里我们对热力学第二定律只作简要的介绍, “物理化学”已有详尽的叙述。常见的第二定律表述如下:

1. 克劳修斯 (Clausius) 说法: 热不可能自动从低温物体传给高温物体。

2. 开尔文 (Kelvin) 说法: 不可能从单一热源吸热使之完全变为有用的功而不引起其他变化。

上面表达的实质即是“自发过程都是不可逆的”。克劳修斯的说法说明了热传导过程的不可逆性, 而开尔文说法则描述了功转化为热的过程的不可逆性。

6.3.2 熵及熵增原理

热力学第二定律揭示了热和功之间的转化规律, 热机的效率 η 定义为热机循环过程中高温热源吸收的热量 Q_1 与所作的功 W 之比值

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \quad (6-9)$$

按照热力学第一定律, 系统从热源吸收的热只能部分转化为功, 即 $W < Q_1$, 所以热机的实际效率 $\eta < 1$, 而只有卡诺 (Carnot) 循环的效率最高。

卡诺定律: 所有工作于同温热源和同温冷源之间的热机, 以可逆热机效率最高。而且可以推论, 工作于同温热源与同温冷源之间的可逆机, 其效率相等, 并与工作介质 (工质) 无关。

卡诺热机的效率

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{|Q_1| - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (6-10)$$

熵的定义为可逆热温熵

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (6-11)$$

积分上式得到熵变

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (6-12)$$

对可逆的等温过程, $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$ 或 $Q_{\text{rev}} = T\Delta S$ 如可逆汽化过程 $\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T}$; 对绝热可逆过程, 则 $\Delta S = 0$, 常称为等熵过程; 对非可逆过程, ΔS 用状态函数的性质来计算。

熵的微观物理意义是系统的混乱程度大小的度量, 单位是 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, 可以证明封闭系统中进行任何过程, 都有

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (6-13)$$

这就是热力学第二定律的数学表达式。

孤立系统, $\delta Q = 0$, 则上式变为

$$dS_{\text{孤立}} \geq 0 \quad \text{或} \quad (\Delta S)_{\text{孤立}} \geq 0 \quad (6-14)$$

上式即为熵增原理的数学表达式。若我们将系统和环境看作一个大系统, 它即为孤立系统, 则总熵变等于封闭系统熵变 ΔS 和环境熵变 ΔS_0 之和。

$$\Delta S_t = \Delta S + \Delta S_0 \geq 0 \quad (6-15)$$

熵增原理 自发进行的不可逆过程只能向着总熵增加的方向进行, 最终趋向平衡态。此时总熵变达到最大值, 即 $\Delta S_t = 0$ 达到了过程的终点。熵增原理为我们提供了判断过程进行的方向和限度。需要注意的是, 判断的依据是总熵变而不是系统的熵变。

6.3.3 封闭系统的熵平衡

由于实际过程的不可逆性引起能量品质的损耗, 这是热力学第一定律无法计算的。建立熵平衡关系可以精确地衡量过程的能量利用效率。式 (6-13) 用于可逆过程为等号, 而用于不可逆过程为大于号, 即系统的熵变大于热温熵, 因为不可逆过程中, 有序的能量耗散为无序的热能 (如摩擦等), 并为系统吸收而导致系统熵的增加, 这部分熵常称为熵产生, 记为 ΔS_g , 它不是系统的性质, 而是与系统的不可逆过程有关, 过程的不可逆程度越大, 熵产生量 ΔS_g 越大, 但可逆过程则无熵产生。我们将式 (6-13) 改写为如下的等式, 引入熵产生变量 dS_g

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + dS_g \quad (6-16)$$

$$\text{其积分形式为} \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_g \quad (6-17)$$

上面两式均为封闭系统的熵平衡式。

6.3.4 稳定流动系统的熵平衡

图 6-3 是敞开系统熵平衡示意图。设有 i 股物料流入系统，其质量为 m_i ，流入系统的熵之和为 $\sum_i (m_i S_i)$ ；同时有 j 股物料流出系统，质量为 m_j ，流出系统熵之和为 $\sum_j (m_j S_j)$ 。如果有热量流入或流出系统，则必定伴有相应的熵变化，即 $\delta Q_{rev}/T$ 流入系统，该熵变常称为熵流，记为 ΔS_f 或

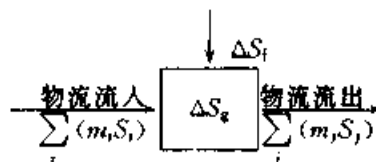


图 6-3 敞开体系熵平衡简图

T 流入系统，该熵变常称为熵流，记为 ΔS_f 或

$$dS_f = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (6-18)$$

由于传递的热量可正，可负，可零，因此熵流也亦可正，可负，可零。

需注意的是，功的传递不会引起熵流，这是熵的定义决定的。但是功的传递进入系统可间接引起系统的熵变。

敞开系统的熵平衡方程式为：

$$\Delta S = \Delta S_f + \Delta S_g + \sum_i (m_i S_i) - \sum_j (m_j S_j) \quad (6-19)$$

对于稳流过程，由于系统状态不随时间变化，则 $\Delta S = 0$ ，式(6-19)变为

$$\Delta S_f + \Delta S_g + \sum_i (m_i S_i) - \sum_j (m_j S_j) = 0 \quad (6-20)$$

工程上常用此式来计算过程的熵产生 ΔS_g 。对于某些特定的过程，有如下简化式：

对绝热节流过程，只有单股流体， $m_i = m_j = m$ ， $\Delta S_f = 0$ 。则 $\Delta S_g = m(S_j - S_i) = m\Delta S$

对可逆绝热过程， $\Delta S_g = 0$ ，则有 $\sum_i (m_i S_i) = \sum_j (m_j S_j)$ ，若单股物料，有 $S_i = S_j$ ，即为常见的等熵过程。

6.4 有效能与过程的热力学分析

6.4.1 理想功

系统在变化过程中，由于途径的不同，所产生（或消耗）的功是不一样的。理想功就是：系统的状态变化以完全可逆方式完成，理论上产生最大功或者消耗最小功。因此理想功是一个理想的极限值。可用来作为实际功的比较标准的。所谓的完全可逆，指的是不仅系统内的所有变化是完全可逆的，而且系统和环境之间的能量交换，例如传热过程也是可逆的。环境通常是指大

气温度 T_0 和压力 $p_0=0.1013\text{MPa}$ 的状态。

实际生产中经常遇到的是稳流过程，下面我们着重讨论稳流过程理想功。假定过程是完全可逆的，而且系统所处的环境可认为是一个温度为 T_0 的恒温热源。根据热力学第二定律，系统与环境之间的可逆传热量为

$$Q_{\text{rev}}=T_0\Delta S$$

将上式中的 Q_{rev} 代入稳流过程热力学第一定律表达式 (6-7)，可得到理想功 W_{id} 表达式。

$$W_{\text{id}}=T_0\Delta S-\Delta H \quad (6-21)$$

上式忽略了动能和势能差。由式可见，稳流过程理想功只与状态变化有关，即与初、终态以及环境温度 T_0 有关，而与变化的途径无关。只要初、终态相同，无论是否可逆过程，其理想功是相同的。理想功与轴功不同在于：理想功是完全可逆过程，它在与环境换热 Q 过程中使用卡诺热机作可逆功。

通过比较理想功与实际作功（或消耗功），可以评价实际过程的不可逆程度。

例题 6-2 求 298K, 0.1013MPa 的水变成 273K, 同压力下冰的过程的理想功。设环境温度分别为 (1) 25℃; (2) -5℃。已知 273K 冰的熔化焓变为 $334.7\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

解：如果忽略压力对液体水的焓和熵的影响。查附录 C 水的性质表得到 298K 时水的有关数据， $H_1\approx H_1^{\text{sl}}=104.89\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ， $S_1\approx S_1^{\text{sl}}=0.367\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

由 273K 冰的熔化焓变， $H_2^{\text{sl}}=-0.02\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $S_2^{\text{sl}}\approx 0$ ，可推算出冰的焓和熵值。

$$H_2=-0.02-334.7=-334.72\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$S_2=-\frac{334.72}{273}=-1.226\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

(1) 环境温度为 298K，高于冰点时

$$\begin{aligned} W_{\text{id}} &= T_0\Delta S - \Delta H = 298(-1.226 - 0.367) - (-334.72 - 104.89) \\ &= -35.10\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

若使水变成冰，需用冰机，理论上应消耗的最小功即为 $35.10\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

(2) 环境温度为 268K，低于冰点时

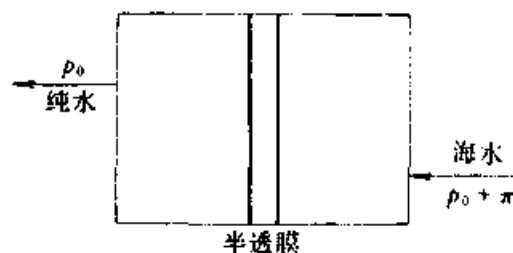
$$W_{\text{id}}=268(-1.226-0.367)-(-334.72-104.89)=12.69\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

当环境温度低于冰点时，水变成冰，不仅不需要消耗外功，而且理论上可以回收的最大功为 $12.69\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

可见，理想功的计算，与环境温度有关。

例题 6-3 用反渗透膜法将海水淡化为纯水，是近来得到广泛重视的方

法,示意图如例图 6-1 所示。将海水加压到压力 $p_0 + \pi$ (其中 p_0 是环境压力, π 是海水渗透压), 可认为是可逆地透过半透膜 (一种特殊的高分子材料制成的多孔膜, 能有效阻止离子的通过), 得到纯水。若 298K 时海水的渗透压为 2.5392MPa, 海水的密度取为 $1\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$, 试计算淡化海水所需消耗的最小功是多少?



例图 6-1

解: 海水透过半透膜的过程可近似视为可逆过程, 可逆过程的轴功即为理想功, 根据式 (6-8)

$$W_{id} = W_{s, rev} = - \int_{p_0}^{p_0 + \pi} V dp$$

海水视为不可压缩流体, 则 $V = 10^{-3} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$

$$\begin{aligned} W_{id} &= -V \int_{p_0}^{p_0 + \pi} dp = -V(p_0 + \pi - p_0) = -V \cdot \pi \\ &= 10^{-3} \times 2.5392 \times 10^6 \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 2.54 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

6.4.2 损失功

完全可逆过程没有功的损耗, 但实际过程都是不可逆的, 其系统产生的理想功小于消耗的功。系统在相同的状态变化过程中, 实际过程所作的功 (产生或消耗) 与完全可逆过程所作的理想功之差, 就称为损失功。对稳定流动过程, 损失功 W_L 表示为

$$W_L = W_{id} - W_s \quad (6-22)$$

式中, 理想功 W_{id} 和轴功 W_s 分别以式 (6-21) 和式 (6-7) 代入, 得

$$W_L = T_0 \Delta S - Q \quad (6-23)$$

其中, Q 是系统与温度为 T_0 的环境所交换的热量, ΔS 是系统的熵变。上式说明, 损失功是由二部分组成的: 其一是由过程的不可逆性而引起的熵增加造成的; 其二是由过程的热损失所造成的。而环境可视为一个极大的恒温热源, Q 相对环境而言, 是可逆热量, 但是用于环境时为负号, 即 $-Q = T_0 \Delta S_0$ 。代入式 (6-23) 可得

$$W_L = T_0 \Delta S + T_0 \Delta S_0 = T_0 \Delta S_t \quad (6-24)$$

上式表示损失功与总熵变的关系, 且与环境温度有关。

根据热力学第二定律 (熵增原理), $\Delta S_t \geq 0$, 等号表示可逆过程或平衡过程; 不等号表示不可逆过程, 也即实际过程总是有损失功的, 过程的不可逆程度越大, 总熵增越大, 损失功也越大。损失的功转化为热, 使系统作功本

领下降, 因此, 不可逆过程都是有代价的。

例题 6-4 用 1.50MPa, 773K 的过热蒸汽来推动透平机, 并在 0.07MPa 下排出。此透平机既不是可逆的, 也不是绝热的, 实际输出的轴功相当于可逆绝热功的 85%。另有少量的热散入 293K 的环境, 损失热为 $79.4\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。求此过程的损失功。

解: 查附录 C-2 过热水蒸汽表可知, 初始状态 1.50MPa, 773K 时的蒸汽焓、熵值为

$$H_1 = 3473.1\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$S_1 = 7.5698\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

若蒸汽按绝热可逆膨胀, 则是等熵过程, 当膨胀至 0.07MPa 时, 熵仍为 $S_2 = 7.5698\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。查过热水蒸汽表可知, 此时状态近似为 0.07MPa, 373K 的不饱和水蒸汽, 其焓值 $H_2 = 2680\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。因可逆绝热过程, $Q=0$, 则

$$W_{s,\text{rev}} = Q - \Delta H = -\Delta H$$

$$= H_1 - H_2 = 3473.1 - 2680 = 793.1\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

此透平机实际输出轴功, $W_s = 0.85 \times 793.1 = 674.1\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

依据稳流系统热力学第一定律, 得到实际状态 2 的焓为

$$H_2 = H_1 + Q - W_s$$

$$= 3473.1 - 79.4 - 674.1 = 2719.6\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

由 0.07MPa 和 H_2 可查得过热水蒸汽状态为 393K, $S_2 = 7.6375\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 则过程的损失功

$$W_L = T_0 \Delta S - Q = T_0 (S_2 - S_1) - Q$$

$$= 293 (7.6375 - 7.5698) + 79.4 = 99.2\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}。$$

6.4.3 有效能

系统在某一状态时具有一定的能量, 系统的状态发生变化时, 有一部分能量以功或热的方式释放出来, 由于变化过程的不同, 做功能力也是不同的。因此, 系统的能量既与所处的初、终状态有关, 又于经历的途径有关。衡量系统在某一状态所具有的作功能力, 需要有一个基准状态, 这个基态常选择与环境 T_0 、 p_0 达到平衡的状态, 因为系统达到环境状态时已无做功能力。另外, 从某一状态变到基态时, 可逆过程可以获得最大功, 即理想功, 这是系统状态变化时最大的可用能。显然, 系统的状态距离基态越远, 理想功也越大, 其能量的利用价值也越高。

为了度量能量的可利用程度或比较在不同状态下做功的能量大小, 凯南 (J. H. Keenen) 提出了有效能 (available energy) 的概念, 国内也称“有用能”等。

系统在一定状态下的有效能，就是系统从该状态变化到基态过程所作的理想功，这里用符号 B 表示。对于稳流过程，从状态 1 变到状态 2，过程的理想功可写为

$$W_{id} = T_0 \Delta S - \Delta H = T_0 (S_2 - S_1) - (H_2 - H_1) = (H_1 - T_0 S_1) - (H_2 - T_0 S_2)$$

当系统由任意状态 (T, p) 变到基态 (T_0, p_0) 时稳流系统的有效能 B 定义为

$$\begin{aligned} B &= (H - T_0 S) - (H_0 - T_0 S_0) \\ &= (H - H_0) - T_0 (S - S_0) \end{aligned} \quad (6-25)$$

基态的性质可视为常数，因此，系统的有效能 B 仅与系统状态有关，它是状态函数。但是它和热力学能、焓、熵等热力学性质不同，有效能的数值与所选定的环境状态有关。

$(H - H_0)$ 是系统具有的能量，而 $T_0 (S - S_0)$ 不能用于做功，又称为无效能。熵是分子热运动混乱程度的度量，熵值越大，不可用能量越多。有效能表达式不同于理想功，它的终态是基态，即是环境状态，此时有效能可视为零。

由式 (6-25) 可知，系统状态的物理参数，如温度、压力不同，则有效能不同，此种有效能称为物理有效能；若系统的化学组成，如化学结构、浓度等不同，此种有效能称为化学有效能。由于动能和势能对有效能的贡献很小，这里暂且忽略不计。

下面主要介绍此二种有效能。

1. 物理有效能

物理有效能是指系统的温度、压力等状态不同于环境而具有的能量。化工生产中与热量传递有关的加热、冷却、冷凝过程，以及与压力变化有关的压缩、膨胀等过程，只考虑物理有效能。

按照有效能表达式 (6-25) 可知，利用前面介绍的有关热力学焓和熵的计算公式，可以很方便地通过计算机及有关程序库、数据库，计算出结果。

此外，化工生产中常用的一些物质，如水蒸汽、空气、氨、氟里昂（制冷剂）、氮等，可查到其热力学性质的图或表，代入上式 (6-25) 直接计算也可。随着技术进步，这些图表也将被录入数据库，可通过计算机方便调用。

例题 6-5 试求 298K 和 0.9MPa 状态下，压缩氮气的有效能大小。设环境温度 $T_0 = 298\text{K}$ ，压力 $p_0 = 0.1\text{MPa}$ ，此时氮气可作为理想气体处理。

解：由于理想气体的焓与压力无关，即 $H = H_0$ ，则

$$B = (H - H_0) - T_0 (S - S_0) = -T_0 (S - S_0)$$

将式 (3-39) 用理想气体关系式化简，可得到有效能

$$B = RT_0 \ln \frac{p}{p_0} = 8.314 \times 298 \ln \frac{0.9}{0.1} = 5443.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. 化学有效能

处于环境温度和压力下的系统,由于与环境进行物质交换或化学反应,达到与环境平衡,所作出的最大功即为化学有效能。从系统的状态到环境状态须经过化学反应与物理扩散两个过程:化学反应将系统的物质转化成环境物质(基准物),物理扩散指系统反应后的物质浓度变化到与环境浓度相同的过程。

在计算化学有效能时,要求确定每一元素的环境状态,即温度、压力、组成和物态。但是元素的环境状态指定具有人为的因素,应用时要加以注明,在比较化学有效能的大小时,应保持热力学上的一致性。否则不能直接比较。

一般采用焓、熵数据来计算系统的化学有效能,表 6-1 列出了一些元素指定的环境状态。化学有效能的环境状态模型有数种,不同国家采用的标准不一样,其计算结果也有一定的差异。虽然环境状态模型与实际的环境状态有一定的偏差,但是化学有效能的计算结果相差不多。

表 6-1 元素的环境状态

元素	环 境 状 态	元素	环 境 状 态
Al	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 纯固体	H	H_2O , 纯液体
Ar	空气, $y_{\text{Ar}}=0.01$	N	空气, $y_{\text{N}_2}=0.78$
C	CO_2 纯气体	Na	NaCl 水溶液, $m=1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
Ca	CaCO_3 , 纯固体	O	空气, $y_{\text{O}_2}=0.21$
Cl	CaCl_2 水溶液, $m=1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	P	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 纯固体
Fe	Fe_2O_3 , 纯固体	S	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 纯固体

注: 环境状态温度 $T_0=298.15\text{K}$, 压力 $p_0=0.101325\text{MPa}$ 。

在有效能中,化学有效能与物理有效能所占比重大,对化工过程的分析也是有重要作用的,详细的介绍请参阅有关文献专著。

例题 6-6 计算碳(C)的化学有效能。

解: 元素 C 的指定环境状态是 CO_2 纯气体, 元素 O 的环境状态是空气 ($y_{\text{O}_2}=0.21$), 碳 C 的化学有效能按定义即为: 298.15K , 0.1013MPa 条件下的碳与空气中的氧 ($y_{\text{O}_2}=0.21$) 完全可逆地反应转变为同温, 同压下的纯 CO_2 气体过程中所能转化的功。式 (6-25) 中 $H-H_0$ 和 $S-S_0$ 按下述方法计算:

$$H-H_0=H_{\text{C}}+H_{\text{O}_2}-H_{\text{CO}_2}$$

$$S-S_0=S_{\text{C}}+S_{\text{O}_2}-S_{\text{CO}_2}$$

上述气体视为理想气体, 则对 1mol C

$$H-H_0=H_{\text{C}}^0+H_{\text{O}_2}^0-H_{\text{CO}_2}^0=-\Delta H_{\text{f},\text{CO}_2}^0$$

$$S - S_0 = S_C^0 + (S_{O_2}^0 - R \ln 0.21) - S_{CO_2}^0$$

式中, $\Delta H_{f, CO_2}^0$ 是 CO_2 的摩尔标准生成焓变, $S_C^0, S_{O_2}^0, S_{CO_2}^0$ 分别是 C、 O_2 和 CO_2 的标准摩尔熵, $R \ln 0.21$ 这项因为指定环境状态是空气, 其中氧气含量 $y_{O_2} = 0.21$, 即压力为 $0.21 p_0$ 。查有关物理化学手册得

$$\Delta H_{f, CO_2}^0 = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S_C^0 = 5.740 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{O_2}^0 = 205.04 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_{CO_2}^0 = 213.66 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

将以上数值代入, 得

$$H - H_0 = 393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$S - S_0 = 5.740 + (205.04 - 8.3145 \ln 0.21) - 213.66$$

代入式(6-25), 得碳的化学有效能为

$$\begin{aligned} B &= (H - H_0) - T_0(S - S_0) \\ &= 393.5 - 298.15 \times 10.455 \times 10^{-3} \\ &= 390.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

6.4.4 有效能效率和有效能分析

1. 有效能效率

从状态 1 变到状态 2 时, 有效能的变化 ΔB 为,

$$\Delta B = B_2 - B_1 = (H_2 - H_1) - T_0(S_2 - S_1) = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (6-26)$$

或

$$-\Delta B = W_{id} \quad (6-27)$$

上式说明理想功等于有效能的减少。当 $\Delta B < 0$, 即减少的有效能全部用于作可逆功, 且所作功最大为 W_{id} ; 当 $\Delta B > 0$, 即增加的有效能等于外界消耗最小功(可逆功)。也就是说, 对可逆过程有效能是守恒的, 对不可逆过程则不然。

有效能的平衡方程则可写为:

$$(\sum B)_{in} = (\sum B)_{out} + D \quad (6-28)$$

当 $D = 0$ 时, 是可逆过程; $D > 0$ 是不可逆过程, $D < 0$ 的过程不可能自发进行。

而对于不可逆过程, 实际所作的功 W_s 总是小于有效能的减少, 有效能有损失情况。

将 $W_{id} = W_s + W_L$ 代入(6-27)式中, 得到,

$$-\Delta B = W_s + W_L = W_s + T_0 \Delta S_i \quad (6-29)$$

即

$$D = T_0(\Delta S + \Delta S_i) = T_0 \Delta S_i = W_L \quad (6-30)$$

不可逆过程中, 有效能的损失等于损失功 $T_0 \Delta S_i$ 。

有效能效率定义为输出的有效能与输入的有效能之比

$$\eta_B = \frac{(\sum B)_{out}}{(\sum B)_{in}} \quad (6-31)$$

对可逆过程, $\eta_B = 100\%$, 真实过程 $\eta_B < 100\%$ 。它表明了真实过程与理想的不可逆过程的差别。

例题 6-7 某工厂有两种余热可资利用, 其一是高温的烟道气, 主要成分是二氧化碳、氮气和蒸汽, 流量为 $500 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, 温度为 800°C , 其平均比等压热容为 $0.8 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 其二是低温排水, 流量是 $1348 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, 温度为 80°C , 水的平均比等压热容可取为 $4.18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 假设环境温度为 298 K 。问两种余热中的有效能各为多少?

解: 高温的烟道气是高温、低压气体, 可作为理想气体处理, 按照式(6-25)

$$\begin{aligned} B_{\text{烟}} &= (H - H_0) - T_0(S - S_0) = w \left[\int_{T_0}^T C_p dT - T_0 \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \right] \\ &= w \left[C_p(T - T_0) - T_0 C_p \ln \frac{T}{T_0} \right] = 500 \times 0.8 \left(800 - 25 - 298 \times \ln \frac{1073}{298} \right) \\ &= 1.57 \times 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{h}^{-1} \end{aligned}$$

高温的烟道气从 800°C 降低到环境温度 25°C 放出的热量

$$Q_{\text{烟}} = w C_p (T - T_0) = 500 \times 0.8 (800 - 25) = 3.1 \times 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{h}^{-1}$$

低温排水的有效能

$$B_{\text{水}} = 1348 \times 4.18 (80 - 25 - 298 \times \ln \frac{353}{298}) = 2.55 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{h}^{-1}$$

低温排水从 80°C 降低到环境温度 25°C 放出的热量

$$Q_{\text{水}} = w C_p (T - T_0) = 1348 \times 4.18 (80 - 25) = 3.1 \times 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{h}^{-1}$$

由例题可知, 尽管低温排水的余热等于高温烟道气的余热, 但是其有效能只有高温烟道气的十分之一不到。有效能才能正确评价余热资源。

2. 有效能的分析

对化工过程进行有效能分析, 可以根据式(6-25)计算有效能, 或有效能损失 D 进行有效能衡算, 下面通过实例说明。

例题 6-8 设有压力为 1.0 MPa 、 6.0 MPa 的饱和水蒸汽以及 1.0 MPa 、 553.15 K 的过热水蒸汽, 若这三种蒸汽都经过充分利用, 最后排出 0.1013 MPa 、 298.15 K 的冷凝水。试比较每 kg 蒸汽的有效能(B)大小和所放出的热。

解: 蒸汽的有效能按式(6-25)为: $B = (H - H_0) - T_0(S - S_0)$

假设蒸汽用来加热, 不作轴功, 蒸汽所放出的热即 $\Delta H = H - H_0$, 排出的冷凝水即与环境呈平衡状态, 即为 $p_0 = 0.1013 \text{ MPa}$, $T_0 = 298.15 \text{ K}$, H_0 和 S_0 分别为水的基态焓值和熵值, 现不计压力对水的焓、熵值的影响, 采用 298.15 K 时饱和水的数据。由附录 C 水蒸汽表查出水和三种蒸汽

的焓值和熵值,按上述公式计算,其结果列表如下:

序号	状态	压力 p MPa	温度 T/K	熵 S $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	焓 H $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$(S-S_0)$ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$(H-H_0)$ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	B $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
0	液体水	1013	298.15	0.367	105			
1	饱和蒸汽	1.0	453.06	6.587	2778	6.22	2673	818.5
2	过热蒸汽	1.0	553.15	7.047	3008	6.68	2903	911.4
3	饱和蒸汽	6.0	548.79	5.889	2784	5.52	2679	1033.2

从表列的结果可以看出:(1)压力相同(1.0MPa)时,过热蒸汽的有效能较饱和蒸汽为大,故其做功本领也较大;(2)高压蒸汽的有效能较低压蒸汽为大,而且热转化为功的效率也较高。目前在大型合成氨厂中,温度在623K以上的高温热能都用于生产10.33MPa的蒸汽(过热温度753K),作为获得动力的能源,以提高热能的利用率;(3)温度相同(蒸汽2、3相近)时,高压蒸汽的焓值反较低压蒸汽略少,故通常总是用低压蒸汽作为工艺加热之用,以减少设备费用;(4)表中所列压力为1.0MPa和6.0MPa时,饱和蒸汽所放出来的热量基本相等,但高温蒸汽的有效能比低温蒸汽大。由此进一步表明,盲目地把高温高压蒸汽作加热就是一种浪费。故一般用来供热的大都是0.5~1.0MPa的饱和蒸汽。

3. 能量的合理利用

合理用能总的原则是,按照用户所需要能量的数量和质量来供给它。在用能过程中要注意以下几点。

(1)防止能量无偿降级 用高温热源去加热低温物料,或者将高压蒸汽节流降温、降压使用,或者设备保温不良造成的热损失(或冷损失)等情况均属能量无偿降级现象,要尽可能避免。

(2)采用最佳推动力的工艺方案 速率等于推动力除以阻力。推动力越大,进行的速率也越大,设备投资费用可以减少,但有效能损失增大,费用增加。反之,减小推动力,可减少有效能损失,能耗费减少,但为了保证产量只有增大设备,则投资费用增大。采用最佳推动力的原则,就是确定过程最佳的推动力,谋求合理解决这一矛盾,但总费用最小。

(3)合理组织能量梯次利用 化工厂许多化学反应都是放热反应,放出的热量不仅数量大而且温度较高,这是化工过程一项宝贵的余热资源。对于温度较高的反应热应通过废热锅炉产生高压蒸汽,然后将高压蒸汽先通过蒸汽透平做功或发电,最后用低压蒸汽作为加热热源使用。即先用功后用热的原则。对热量也要按其能级高低回收使用,例如用高温热源加热高温物料,用中温热源加热中温物料,用低温热源加热低温物料,从而达到较高的能量利

用率。现代大型化工企业正是在这个概念上建立起来的综合用能体系。

6.5 气体的压缩与膨胀过程

6.5.1 气体的压缩

由于液体的不可压缩性,其热力学性质随压力变化不大,压缩过程所消耗的功和传递的热量容易进行近似计算。下面主要介绍气体压缩过程的变化规律以及能量分析。

在封闭系统中,气体的压缩和膨胀涉及到体积功的计算,这在前面已经介绍过。对于稳流过程,压缩过程的理论轴功计算可用式(6-7)

$$-W_s = \Delta H - Q$$

该式具有普遍意义,可用于任何介质的可逆和不可逆过程。

对可逆过程的轴功,使用合适的状态方程,代入式(6-8)积分即可。

对于理想气体,若在等温或绝热条件下,上述计算式还可以进一步简化,这些“物理化学”已经作了较多的介绍,这里不再叙述。

实际压缩过程都是不可逆过程,压缩所需要的功 W_s ,肯定要比可逆轴功 $W_{s,rev}$ 为大(指绝对值),这部分损失功是由流体的流动过程损耗和机械传动部分的损耗所造成的。

6.5.2 气体的膨胀

工业上通常利用高压气体的节流膨胀和作外功的绝热膨胀来获得低温和冷量。膨胀过程和压缩过程热和功的计算的基本原理是一样的。下面分别介绍这两个膨胀过程。

1. 绝热节流膨胀

当气体在管道流动时,遇到一节流元件,如阀门、孔板等,由于局部阻力,使气体压力显著降低,称为节流现象。由于过程进行得很快,可以认为是绝热的,即 $Q=0$ 且不对外作功,即 $W_s=0$ 。节流前后的速度变化也不大,动能和势能变化可以忽略不计,根据稳定流动的能量方程式(6-7),可知,绝热节流过程

$$\Delta H = 0 \quad (6-32)$$

绝热节流过程是等焓过程。节流时存在摩擦阻力损耗,故节流过程是不可逆过程,节流后熵值一定增加。

流体节流时,由于压力变化而引起的温度变化称为节流效应,或 Joule-Thomson 效应。微小压力变化与所引起的温度变化的比值,称为微分节流效应系数,以 μ_j 表示,即

$$\mu_j = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (6-33)$$

由热力学基本关系式可知, μ_J 可以从 P - V - T 关系和 C_p 性质来计算

$$\mu_J = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V}{C_p} \quad (6-34)$$

对于理想气体, 由于 $pV = RT$, 代入上式可得: $\mu_J = 0$, 即理想气体绝热节流后温度不变。由图 3-4 知, 真实气体, 则可能存在以下三种情况:

$\mu_J > 0$ 节流后温度降低称冷效应;

$\mu_J = 0$ 节流后温度不变称零效应;

$\mu_J < 0$ 节流后温度升高称热效应。

同一气体在不同状态下节流, μ_J 有可能为正、为负或为零。

我们知道, 零效应的状态点称为转折点, 转折点的温度称为转换温度。转折点的轨迹称为转换曲线。它都可以从状态方程和 C_p 来预测。图 6-4 所示为由实验确定的氮的转化曲线。大多数气体的转换温度都较高, 它们可以在室温下产生致冷效应。少数气体如氦、氖、氢等的转换温度低于室温, 欲使其节流后产生冷效应, 必须在节流前进行预冷。表 6-2 列出一些气体的最高转换温度。

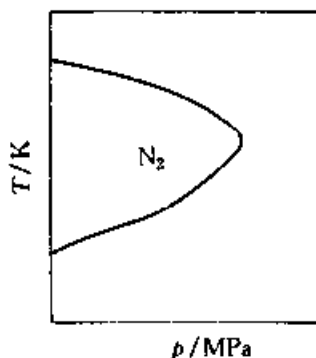


图 6-4 氮气转化温度曲线示意图

表 6-2 某些气体的最高转换温度

名称	氮	氢	氦	一氧化碳	空气	氧	甲烷
T/K	约 39	204	604	644	650	771	953

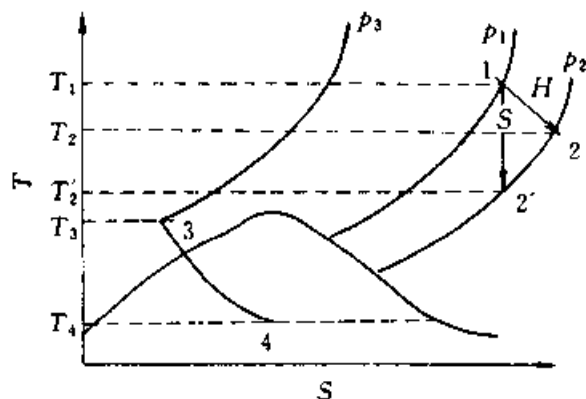


图 6-5 气体膨胀在 T - S 图上的表示

压力变化所引起的温度变化 (ΔT_H), 称为积分节流效应。实际节流时, 多用此指标。

$$\Delta T_H = T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \mu_J dp \quad (6-35)$$

将真实气体状态方程关系式代入上式即可积分求算。常见气体如空气、氮、Freon 等, 人们已经积累了一些常用的热力学性质图表, 直接利用这些图表也比较便利。如图 6-5 所示 T - S 图, 根据节流前状态 (p_1 ,

直接利用这些图表也比较便利。如图 6-5 所示 T - S 图, 根据节流前状态 (p_1 ,

T_1), 找出点 1, 由点 1 沿等焓线交节流后压力 p_2 的等压线得点 2, 点 2 对应的温度即为节流后的温度 (具体实例可见例题 3-12)。

如果节流前压力为 p_3 , 节流膨胀到汽液两相区 4, 从 T - S 图上不仅可以读出 ΔT_H , 而且可以计算液化的气体量。

2. 绝热可逆膨胀

流体从高压向低压作绝热膨胀时, 如在膨胀机中进行, 则对外作轴功。如果过程是可逆的, 就是等熵膨胀过程。

在等熵膨胀过程中, 当压力有微小的变化时所引起的温度变化称为微分等熵效应系数, 以 μ_s 表示。

$$\mu_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s \quad (6-36)$$

由热力学关系式可容易求得

$$\mu_s = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{C_p} \quad (6-37)$$

式中, $C_p > 0$, $T > 0$, $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p > 0$, 因此, μ_s 永远为正值。这表明任何气体在任何条件下, 进行等熵膨胀, 气体温度必定是降低的, 总是得到制冷效应。

压力变化所引起的温度变化称积分等熵膨胀效应 ΔT_s 为

$$\Delta T_s = T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \mu_s dp \quad (6-38)$$

等熵膨胀过程也可在 T - S 图上表示出来, 如图 6-5, 膨胀前的状态为 1 (T_1, p_1) 由此点沿等熵线 (作垂线) 与膨胀后的压力 p_2 的等压线相交, 即为膨胀后的状态点 2' (T_2, p_2)。等熵膨胀的积分温度效应 $\Delta T_s = T_2 - T_1$, 即可由 T - S 图直接读出。

等熵膨胀的冷冻量要比节流膨胀的冷冻量大, 所超过的数值相当于等熵膨胀对外所做的轴功。同样的压差, 产生的温度降比节流膨胀为大 (见例题 3-12)。

实际上对外作轴功的绝热膨胀并不是可逆的, 因此不是等熵过程, 而是向着熵增大的方向进行, 它介于等焓和等熵膨胀之间。实际膨胀机所作的轴功小于可逆膨胀所作的轴功。

由上述讨论可知, 从热力学角度出发, 就其温度降、冷冻量和回收轴功来说, 做外功的绝热膨胀要比节流膨胀优越。但绝热节流膨胀也有它的好处, 它所需的设备很简单, 只需一个节流阀, 便于调节且可直接得到液体。

6.6 动力循环

化工生产和其他工业生产离不开动力。某些化学反应可以放出大量的反应热，经换热器产生大量的水蒸汽，利用此“废热”蒸汽作为蒸汽动力循环装置的能源来产生功，可以节约能源，降低能耗。现代大型化工企业中，合理利用工艺过程产生的热能，转化为动力或蒸汽，不仅提供给本企业，而且还能向外界供电、供汽，从而大大降低生产成本，这也是现代化的先进标志。本节将简单讨论蒸汽动力循环的朗肯循环，以及改进的常用循环方式。

6.6.1 朗肯循环 (Rankine Cycle)

图 6-6 (a) 示意的简单蒸汽动力循环由锅炉、过热器、透平、冷凝器和冷凝水泵所组成。液体水进入锅炉，吸收燃料燃烧时所放出的热量升温至沸点 ($1 \rightarrow 2$)，气化为蒸汽 ($2 \rightarrow 3$)，为了进一步利用高温热能，提高蒸汽温度，将饱和蒸汽通入过热器变成过热蒸汽 ($3 \rightarrow 4$)，然后进透平膨胀机做功 ($4 \rightarrow 5$)。为了尽可能地降低透平出口压力以产生较多的功，将膨胀后的乏气引入冷凝器中用冷却水移走热量，使其在较低的温度下冷凝 ($5 \rightarrow 6$)，冷凝水用泵升压 ($6 \rightarrow 1$) 后再送回锅炉。如此不断地重复进行，构成对外连续做功的蒸汽动力装置循环，也称为朗肯循环。

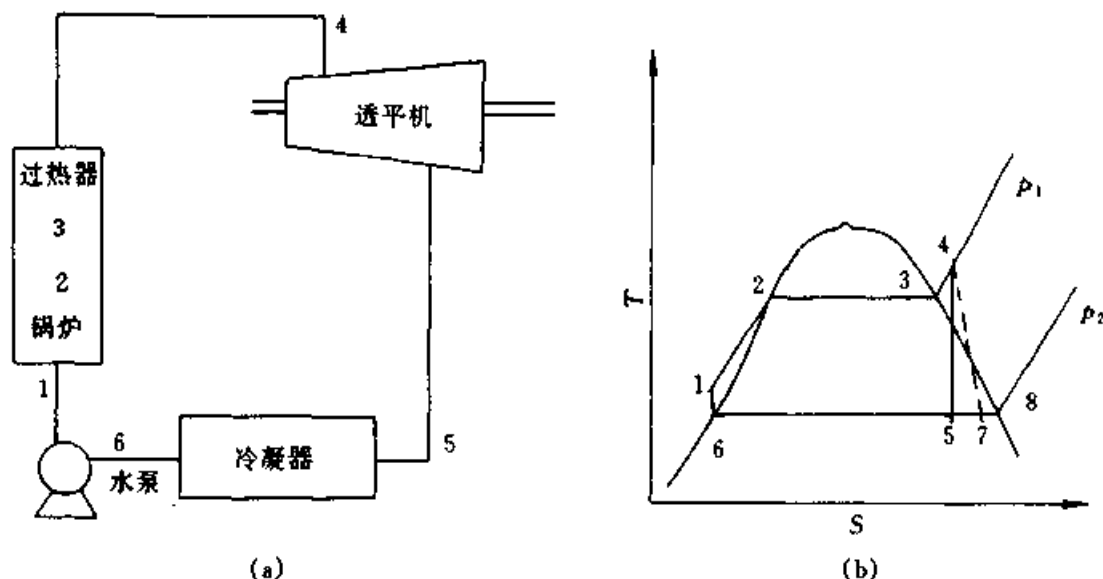


图 6-6 蒸汽动力装置示意图 (a) 和理想朗肯循环 T - S 图 (b)

若不考虑实际循环过程中的流动阻力、摩擦、涡流和散热等不可逆因素，则循环中的加热和冷凝过程在 T - S 图上可表示为等压过程，蒸汽的膨胀和冷凝水的升压可表示为等熵过程。这样的循环又称为理想朗肯循环，如图 6-6 (b) 所示的 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5 \rightarrow 6 \rightarrow 1$ 循环。

根据 T - S 图上表示，理想朗肯循环的各个过程和流体所发生的状态变

化,应用稳流系统能量平衡方程式,可以算出在各个过程中流体与外界交换的热和功。计算时忽略不计位能和动能的变化,因为这两项能量的变化与过程中的功和热的效应相比是很小的。

1→2→3→4 是流体(工质)在锅炉中被等压加热汽化成为过热蒸汽的过程,加入的热量

$$Q = H_4 - H_1 \quad (\text{正值})$$

4→5 表示过热蒸汽在透平中的可逆绝热膨胀过程,对外所做轴功可由膨胀前后水蒸汽的焓值求出。

$$W_s = -\Delta H = H_4 - H_5 \quad (\text{正值})$$

5→6 是乏气的冷凝过程,放出的热量

$$Q_0 = H_6 - H_5 \quad (\text{负值})$$

6→1 是将冷凝水通过水泵由 p_2 升压至 p_1 的可逆绝热压缩(等熵压缩)过程,需要消耗的功

$$W_p = -\Delta H = -(H_1 - H_6) \quad (\text{负值})$$

如把水看作是**不可压缩的,则

$$W_p = -(H_1 - H_6) \approx -V_{\text{H}_2\text{O}}^1 (p_1 - p_2)$$

液体水的比体积较小,即使压差很大,此项功耗也很小,可以忽略不计,故在 T - S 图上的 6 和 1 两点是非常接近的。

工质通过循环作出的净功 W_N 为

$$\begin{aligned} W_N &= W_s + W_p = (H_4 - H_5) - (H_1 - H_6) \\ &\approx H_4 - H_5 \end{aligned}$$

所吸收的净热为 $(Q + Q_0)$,经过一次循环后,状态函数 $\Delta H = 0$,按稳流过程热力学第一定律, $Q + Q_0 = W_N$,吸收的净热和作出的净功是相等的。

循环的热效率 η ,即热源供给的热量中转化为净功的分率

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{W_N}{Q} = \frac{(H_4 - H_5) - (H_1 - H_6)}{H_4 - H_1} \\ &\approx \frac{H_4 - H_5}{H_4 - H_1} \end{aligned}$$

热效率的高低可以反映出不同装置输出相同功量时所消耗的能量多少,它是评价蒸汽动力装置的一个重要指标。

作出单位量净功所消耗的蒸汽量称为汽耗率,用 SSC (Specific Steam Consumption) 表示。

$$\text{SSC} = \frac{1}{W_N} \text{kg} \cdot \text{kJ}^{-1} = \frac{3600}{W_N} \text{kg} \cdot \text{kW}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \quad (6-39)$$

显然,当对外作出的净功相同时,汽耗率大的装置其尺寸相应增大。所

以汽耗率的高低可用来比较装置的相对尺寸大小和过程的经济性。

以上各式计算时所需要的焓值由附录 C 的水蒸汽表查得。

上面讨论的都是理想情况, 实际装置的热效率肯定要比理想值为低, 反之实际的汽耗率则较高。理想朗肯循环中, 冷凝水升压过程在 T - S 图上是由等熵线 6-1 表示, 但由于实际过程是不可逆的, 绝热压缩时熵值增大, 故 6-1 线应当是偏向右上方的斜线, 而不是垂直线。不过由于点 6 和点 1 本来就非常接近, 为简化计算, 常将这两点看作是重合的。因此, 可不考虑这种影响。

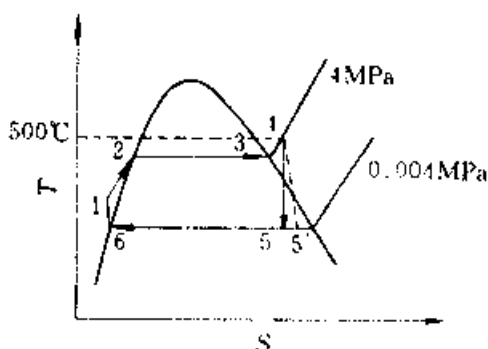
蒸汽通过透平机的绝热膨胀实际上不是等熵的, 而是向着熵增加的方向偏移, 用 4-7 线表示。

蒸汽通过透平机膨胀, 实际做出的功应为 $H_4 - H_7$, 显然它小于等熵膨胀的功 $H_4 - H_5$ 。两者之比称为透平机的等熵膨胀效率或称相对内部效率, 用 η_s 表示。

$$\eta_s = \frac{H_4 - H_7}{H_4 - H_5} \quad (6-40)$$

相对内部效率反映了透平机内部所有损失 (例如喷嘴损失、叶轮摩擦损失、内部漏气损失等) 的大小, 一般可达到 80%~90%。

例题 6-9 某一蒸汽动力循环装置, 锅炉压力为 4MPa, 冷凝器工作压力为 0.004MPa。进入透平机的是过热蒸汽, 温度为 500℃, 若此循环为理想朗肯循环, 试求循环的热效率和汽耗率。若过热蒸汽通过透平机进行实际的不可逆绝热膨胀过程, 排出乏汽的干度为 0.92, 试求此实际朗肯循环的热效率和汽耗率。



例图 6-2 动力循环 T - S 图

解: 该过程在 T - S 图上如例图 6-2 所示。首先由给定的条件通过附录 C 水蒸汽的热力学性质表定出 T - S 图上主要点的参数。

1 状态: 高压水, 4MPa, 水近似不可压缩

$$H_1 - H_2 = V_{H_2O} \Delta p$$

$$H_1 = H_2 + 1.004 \times 10^{-3} \times (4 - 0.004) \times 10^6$$

4 状态: 过热蒸汽, 4MPa, 773K

查得: $H_4 = 3445.3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, $S_4 = 7.0901 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

5 状态: 乏气, 0.004MPa

$$S_5 = S_4 = 7.0901 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

查得有关饱和性质

$$H_5^{sv} = 2554.4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$H_5^s = H_6 = 121.46 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad H_5^{sv} = 8.4746 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_5^{s,l} = S_6 = 0.4226 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

设状态 5 乏气的干度为 x , 则

$$S_5 = S_4 = (1-x)S_5^s + xS_5^{sv}$$

$$(1-x) \times 0.4226 + x \times 8.4746 = 7.0901 \quad \text{解得 } x = 0.828$$

对于焓有

$$H_5 = (1-x)H_5^s + xH_5^{sv}$$

$$= (1-0.828) \times 121.46 + 0.828 \times 2554.4 = 2135.9 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

6 状态: 饱和水, 0.004 MPa, 已查得: $H_6 = 121.46 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, $S_6 = 0.4226 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 若过程为理想朗肯循环。

4→5 过热蒸汽可逆绝热膨胀过程, 轴功为

$$W_s = H_4 - H_5 = 3445.3 - 2135.9 = 1309.4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

5→6 乏气冷凝, 放热

$$Q_0 = H_6 - H_5 = 121.46 - 2135.9 = -2014.44 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

6→1 饱和水升压过程(变成不饱和水), 泵耗功

$$W_p = -(H_1 - H_6) = -V_{H_2O} \Delta p = -1.004 \times 10^{-3} \times (4 - 0.004) \times 10^6 \\ = -4.012 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} = -4.012 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

且 $H_1 = H_6 + 4.012 = 121.46 + 4.012 = 125.47 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 由于泵耗功很小, 常可忽略不计。

1→4 水吸热成过热蒸汽, 吸热量

$$Q = H_4 - H_1 = 3445.3 - 125.47 = 3319.83 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

理想循环热效率

$$\eta = \frac{W_N}{Q} = \frac{W_s + W_p}{Q} = \frac{1309.4 - 4.012}{3319.83} \times 100\% = 39\%$$

$$\text{气耗率} \quad SSC = \frac{3600}{W_N} = \frac{3600}{1305.39} = 2.76 \text{ kJ} \cdot (\text{kW} \cdot \text{h})^{-1}$$

若过程为不可逆绝热膨胀。

蒸汽在透平机中绝热膨胀至 5' 状态, 由乏气的干度可求出 5' 状态焓值。

$$H_{5'} = (1-0.92) \times 121.46 + 0.92 \times 2554.4 = 2359.76 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

这时循环热效率为

$$\eta = \frac{W_N}{Q} = \frac{(H_4 - H_{5'}) - (H_1 - H_6)}{Q} = \frac{3445.3 - 2359.76 - 4.012}{3319.83} \times 100\% \\ = 32.6\%$$

$$\text{实际汽耗率} \quad SSC = \frac{3600}{W_N} = \frac{3600}{181.5} = 3.33 \text{ kJ} \cdot \text{kW}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

6.6.2 朗肯循环的改进

我们知道,可逆过程热力学效率最高。例如在卡诺循环中,工质在高温热源的温度下吸热,在低温热源的温度下放热(温差无限小),都是可逆过程。但在理想的朗肯循环当中,吸热和排热则是在有温差情况下的不可逆过程。如朗肯循环的 T - S 图所示,吸热过程 ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$) 是在不同温度下分三个阶段进行的。这三个阶段的吸热温度都比锅炉高温燃气的温度低得多,其中以冷凝水加热至沸点的 $1 \rightarrow 2$ 阶段最为突出。由此可见,整个吸热过程的平均温度与高温燃气的温度相差很大,这是理想朗肯循环存在的最主要问题。因此要想提高朗肯循环的热效率,主要就在于减小这两者之间的温度差。此外,降低冷凝(排热)温度也能提高朗肯循环的热效率,但是这受到冷却水温度和冷凝器尺寸的限制。为使冷凝器具有合理的尺寸,只能维持一定的传热温度差。如果再想降低冷凝温度,在夏天是很难达到的。冷凝温度和冷却水温之间这种必要的传热温差对热效率的影响,相比于平均吸热温度和高温燃气间很大温差所造成的影响,显然是次要的。

根据上述分析可知,要提高朗肯循环的热效率,必须设法提高工质在吸热过程中的温度,下面就这个问题来阐明所应采取的措施。

1. 提高蒸汽的过热温度

在相同的蒸汽压力下,提高蒸汽的过热温度时,可使平均吸热温度相应地提高。由图 6-7 可见,功的面积随过热温度的升高而增大,循环热效率随之提高,当然汽耗率也会下降。同时乏气的干度增加,使透平机的相对内部效率也可提高。但是蒸汽的最高温度受到金属材料性能的限制,不能无限地提高,一般过热蒸汽的最高温度以不超 873K 为宜。

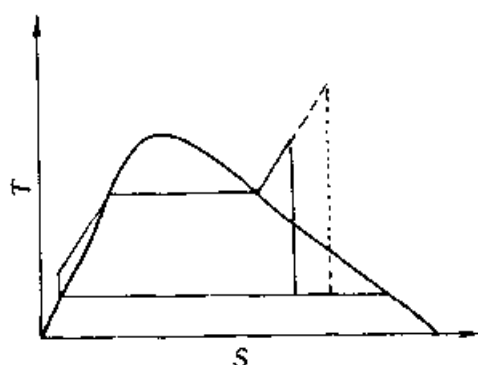


图 6-7 提高蒸汽的过热温度对热效率和汽耗率的影响

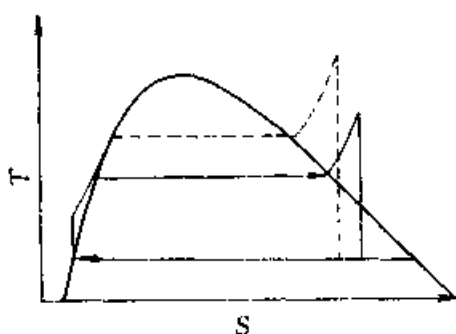


图 6-8 提高蒸汽的压力对热效率和汽耗率的影响

2. 提高蒸汽的压力

水的沸腾温度随着蒸汽压力的增高而升高,故在保持相同的蒸汽过热温度时,提高水蒸汽压力,平均吸热温度也会相应提高。从图 6-8 可以看出,当

蒸汽压力提高时, 热效率提高, 而汽耗率下降。但是随着压力的提高, 乏汽的干度下降, 即湿含量增加, 因而会引起透平机相对内部效率的降低, 还会

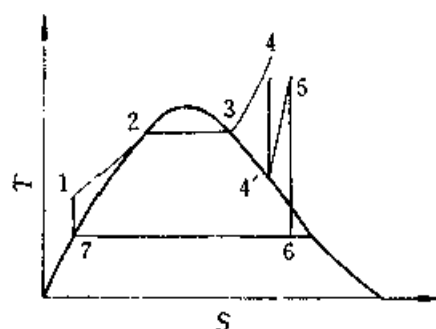


图 6-9 再热循环及其
在 T - S 图上的表示

使透平中最后几级的叶片受到磨蚀, 缩短寿命。乏汽的干度一般不应低于 0.88。另外, 蒸汽压力的提高, 不能超过水的临界压力 ($p_c=22.064\text{MPa}$), 而且设备制造费用也会大幅上升。这都是不利的方面。

3. 采用再热循环

再热循环是使高压的过热蒸汽在高压透平中先膨胀到某一中间压力 (一般取再热压力为新汽压力的 20%~25%), 然后全部引入锅炉中特设的再热器进行加热, 升高了温度的蒸汽, 进入低压透平再膨胀到一定的排气压力, 这样就可以避免乏气湿含量过高的缺点。如图 6-9 所示, 高压蒸汽由状态点 4 等熵膨胀到某一中间压力时的饱和状态点 4' (膨胀后的状态点也可以在过热区), 作出功。饱和蒸汽在再热器中吸收热量后升高温度, 其状态沿等压线由 4' 变至 5 (再热温度与新汽温度可以相同, 也可以不同), 最后再等熵膨胀到一定排气压力时的湿蒸汽状态 6, 又做出功。

6.7 制冷循环

使物系的温度降到低于周围环境物质 (如大气) 的温度的过程称为制冷过程。按照热力学第二定律, 热不能自动地从低温物体传至高温物体, 要实现此过程必须消耗外功。因此, 制冷过程的实现就是利用外功将热从低温物体传给高温环境的过程。制冷广泛地应用于工业、农业生产和人们的日常生活中。本节重点介绍蒸汽压缩制冷, 其他制冷原理作简要的分析介绍。

6.7.1 蒸汽压缩制冷循环

1. 逆卡诺循环

连续的制冷过程是在低温下吸热, 在高温下排热 (至环境), 因此制冷循环就是逆方向的热机循环。理想制冷循环 (可逆制冷) 即为逆卡诺循环。由四个可逆过程构成, 图 6-10 是逆向卡诺循环的示意图和 T - S 图。其中

1-2: 绝热可逆压缩, 从 T_1 升温至 T_2 , 等熵过程, 消耗外功;

2-3: 等温可逆放热;

3-4: 绝热可逆膨胀, 从 T_2 降温至 T_1 , 等熵过程, 对外做功。

4-1: 等温可逆吸热,

逆卡诺循环中, 功和热的关系和正向循环一样, 不过符号相反, 净功和净热

符号都是负的。

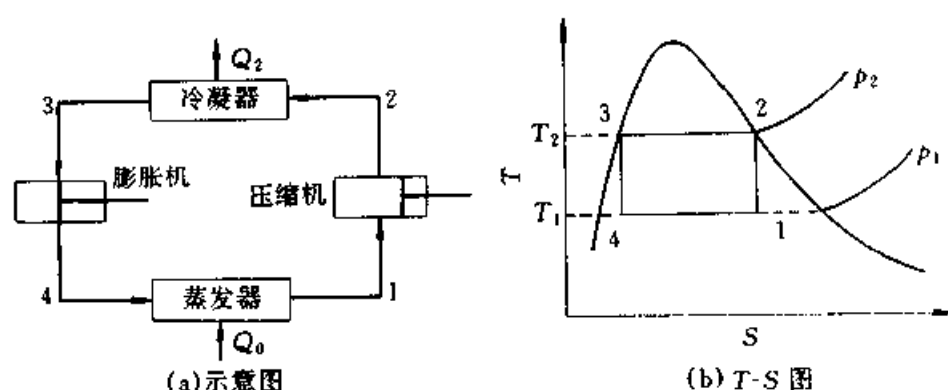


图 6-10 逆卡诺循环示意图及 T - S 图

循环放热量 $Q_2 = T_2 (S_3 - S_2)$

循环吸热量 $Q_0 = T_1 (S_1 - S_4)$

循环的 $\Delta H = 0$ ，故循环所做的功净功为：

$$W_N = \sum Q = Q_0 + Q_2 = (T_1 - T_2) (S_2 - S_3) = (T_1 - T_2) (S_1 - S_4)$$

$$\because T_1 < T_2, S_1 > S_4 \quad \therefore W_N < 0$$

说明制冷循环需要消耗外功。

衡量制冷效率的参数称为制冷系数 ξ ，其定义为

$$\xi = \frac{\text{从低温物体吸收的热量}}{\text{消耗的净功}} = \frac{Q_0}{-W_N} \quad (6-41)$$

ξ 是制冷循环的经济技术指标。对于逆卡诺循环，

$$\xi_{*} = \frac{Q_0}{-W_N} = \frac{T_1 (S_1 - S_4)}{-(T_1 - T_2) (S_1 - S_4)} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \quad (6-42)$$

上式表明，逆卡诺循环的制冷系数仅是工质温度的函数，与工质无关。在两个温度之间操作的任何制冷循环，以逆卡诺循环的制冷系数为最大，任何实际循环的制冷系数都要比 ξ_{*} 小，它可作为一切实际循环的比较标准。

2. 单级蒸汽压缩制冷循环

单级蒸汽压缩制冷循环的示意流程如图 6-11 所示。

蒸汽压缩制冷循环是由低压蒸汽的压缩，高压蒸汽的冷却冷凝，高压液体的节流膨胀和湿蒸汽的定压蒸发这四步构成。制冷循环中所用的在低温下吸热和高温下排热的工作物质（简称工质）称为制冷剂。

理想的逆卡诺循环中 $1 \rightarrow 2$ 和 $3 \rightarrow 4$ 过程在实际运行中是有困难的，这是因为在湿蒸汽区域压缩和膨胀会在压缩机和膨胀机的气缸中形成液滴，产生“液击”现象，容易损坏机器；同时在压缩机气缸里的液滴的迅速蒸发会使压缩机的有效容积减少。

实际的冷冻循环的 T - S 图如图 6-11 所示，把绝热可逆压缩过程 $1 \rightarrow 2$ 安

排在过热蒸汽区, 即等熵过程, $S_1=S_2$; 把绝热可逆膨胀过程 $3 \rightarrow 4$ 改为使用简单设备节流阀进行的绝热节流膨胀, 即等焓过程, $H_3=H_4$ 。另外, 为了增加冷冻量, 使制冷剂在冷凝器中, 不但全部冷凝成饱和液体, 还被过冷到低于饱和温度的等压过冷过程 $3 \rightarrow 3'$ 。

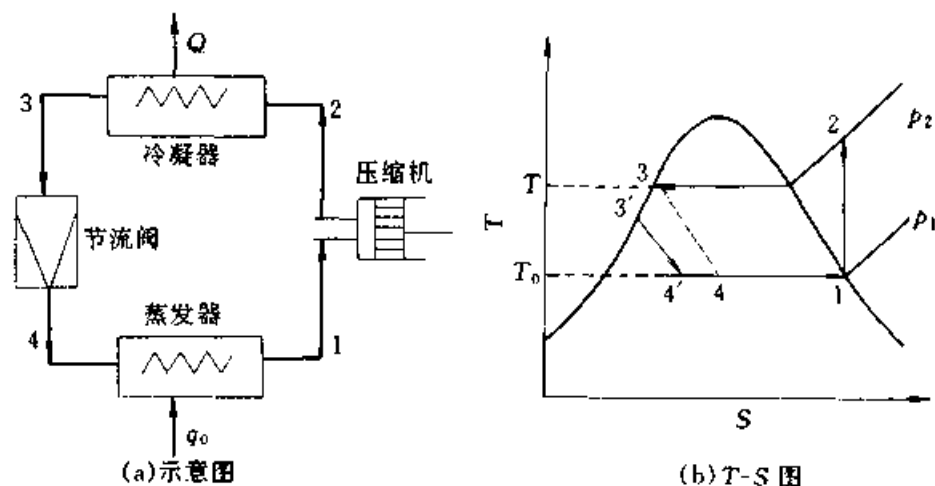


图 6-11 单级蒸汽压缩制冷循环示意图和 T - S 图

需要说明的是: $3 \rightarrow 3'$ 过冷过程严格来说应沿着液相等压线运行, 但是液体大多不可压缩, 即液相等压线和饱和液相线很接近, 而且过冷程度有限, $3'$ 和 3 状态点也很接近, 为方便起见, 状态点 $3'$ 实际是在饱和液相线上查得的。

对蒸发器应用稳定流动能量方程式就可以单位质量制冷剂的制冷量 q_0 为

$$q_0 = H_1 - H_4 \quad \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (6-43)$$

若制冷剂的“制冷能力”为 $Q_0 \text{ kJ} \cdot \text{h}^{-1}$, 那么, 制冷剂的循环量应为

$$G = \frac{Q_0}{q_0} \quad (6-44)$$

应用稳定流动能量方程式, 也可以直接得出压缩每单位重量冷冻剂, 压缩机所消耗的功为

$$-W_s = H_2 - H_1 \quad \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \quad (6-45)$$

故制冷机的制冷系数为

$$\xi = \frac{q_0}{-W_s} = \frac{H_1 - H_4}{H_2 - H_1} = \frac{H_1 - H_3}{H_2 - H_1} \quad (6-46)$$

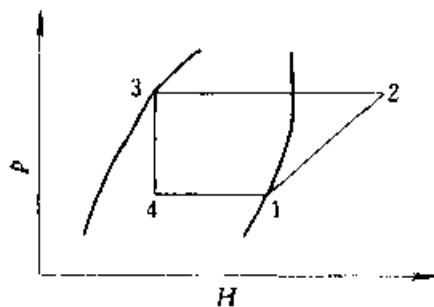
而制冷机所消耗的理论功率则为

$$N_T = -GW_s \quad (6-47)$$

在实际操作中, 由于存在着各种损失, 如克服流动阻力所造成的节流损失, 克服机械摩擦力所造成的摩擦损失, 所以实际消耗的功率要比理论功率大一些。

常用制冷剂的压焓图 (p - H 图) 见附录 D。计算中所需的各状态点的焓、熵值可直接由图查出。

例题 6-10 有一氨冷冻循环装置, 冷冻量为 $4.186 \times 10^5 \text{ kJ} \cdot \text{h}^{-1}$, 蒸发温度 -26°C , 冷却冷凝为 20°C 。假设压缩机绝热可逆运行, 求冷冻剂的循环量, 压缩机功耗, 冷凝器热负荷和循环制冷系数。



例图 6-3 氨制冷循环 p - H 图

解: p - H 图如例图 6-3 所示。先由附录 D 氨的 p - H 图查取有关数据。

1 态: -26°C 氨饱和蒸汽, 查得, $H_1 = 1430 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, $S_1 = 6.0 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

2 态: 过热蒸汽。因为等熵过程,

$$S_2 = S_1 = 6.0 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

查得 $H_2 = 1680 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, $t_2 = 100^\circ\text{C}$, $P_2 = 0.86 \text{ MPa}$

3 态: 20°C 饱和液体, 据此查得

$$H_3 = 290 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}, \quad S_3 = 1.3 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

4 态: 由于等焓过程, 知 $H_4 = H_3 = 290 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 查得

$$S_4 = 1.4 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

冷冻剂循环速率指单位时间内通过蒸发器的冷冻剂量, 设为 $G \text{ kJ} \cdot \text{h}^{-1}$, 则

$$G = \frac{Q_0}{q_0} = \frac{Q_0}{H_1 - H_4} = \frac{418600}{1430 - 290} = 367.2 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$$

压缩机功耗

$$\begin{aligned} W_s &= -G \cdot W_s = G (H_1 - H_2) = 367.2 \times (1430 - 1680) \\ &= -91800 \text{ kJ} \cdot \text{h}^{-1} = -25.5 \text{ kW} \end{aligned}$$

冷凝器热负荷

$$Q = G (H_3 - H_2) = 367.2 \times (290 - 1680) = -5.1 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{h}^{-1}$$

制冷系数

$$\xi = \frac{q}{-W_s} = \frac{H_1 - H_4}{H_2 - H_1} = \frac{1430 - 290}{1680 - 1430} = 4.56$$

除了借助于热力学图表方法计算外, 还可以用状态方程和 C_p^* 来解析计算。

3. 多级压缩制冷循环

如果要获得较低的温度, 蒸汽蒸发压力较低, 则蒸汽的压缩比就要增大, 单级压缩显然是不经济的, 采用多级压缩可以克服这个缺点。在用氨作冷冻剂时, 若蒸发温度为 $248 \sim 208 \text{ K}$ 时, 一般采用二级压缩制冷循环, 氨蒸发温

度低于 208K，则采用三级压缩制冷循环。

多级压缩通常与多级膨胀结合，级间用冷却水或依靠冷冻剂蒸发作为中间冷却，此时蒸汽容积减小，进一步压缩蒸汽所需要的功也因而减小。因此，多级压缩制冷循环不仅可以节约功的消耗，并能获得多种不同的冷冻温度。每级压缩比的减小，降低了被压缩蒸汽的过热温度，这就改善了压缩机的润滑和工作条件。

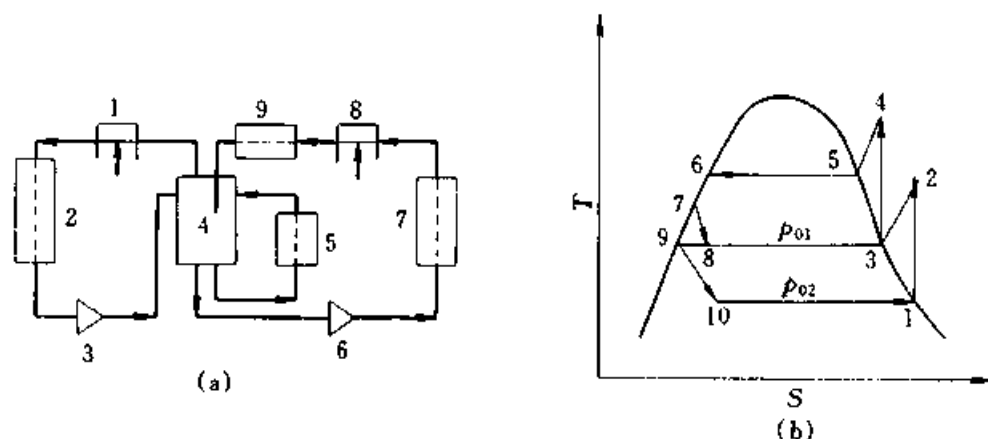


图 6-12 两级蒸汽压缩制冷流程图及 T - S 图

常用的二级蒸汽压缩制冷循环的流程图及 T - S 图见图 6-12（其中，1 是高压压缩机；2 是冷凝器；3 是高压节流阀；4 是中间预冷器；5 是高压蒸发器；6 是低压节流阀；7 是低压蒸发器；8 是低压压缩机；9 是水冷却器），低压蒸发器内所产生的压力为 p_{02} ，温度为 T_{02} （ T - S 图上状态点 1）的干饱和蒸汽被低压压缩机气缸吸入，压缩至中间压力 p_{01} （状态点 2）后，过热的蒸汽即在此压力下被水冷却至 2'，而后借在中间预冷器内部分冷冻剂的蒸发冷至温度 T_{01} （点 3）。高压压缩机气缸吸入的是下述三种冷冻剂蒸汽的混合物，由低压压缩机来的蒸汽；中间制冷时所产生的蒸汽；通过节流阀 3 在中间预冷器内产生的蒸汽。

混合蒸汽在高压压缩机内压缩至状态点 4，此过热蒸汽在冷凝器中冷却（至状态点 5）和冷凝成液态（点 6），并可过冷（至点 7）。液体制冷剂经节流阀节流到压力 p_{01} 及温度 T_{01} （点 8）进入中间预冷器。部分制冷剂在中压蒸发器制冷，另一部分经节流阀 6 节流（点 9→10）进入低压蒸发器制冷。

多级压缩制冷可提供多种不同温度下的制冷量，正适合生产中常需要各种温度下冷量要求。例如，乙烯厂中对烃类物的提纯与分离通常在不同温度下进行。采用丙烯作制冷剂的多级压缩制冷可提供 3°C 、 -24°C 、 -40°C 级的冷量，如用乙烯作制冷剂则可提供 -55°C 、 -75°C 、 -101.4°C 级的冷量，其制冷原理是类同的，只是流程复杂而已。另外，制冷循环应用于化工生产，有些制冷剂本身就是生产中的产品，如合成氨厂用氨作制冷剂，乙烯厂用乙烯、

丙烯作制冷剂。

6.7.2 吸收制冷循环原理介绍

前面所讲的蒸汽压缩制冷循环下，虽然可采用不同的冷冻剂，但总的说来都是使液体（如液氨）在低温低压下吸收热量而蒸发，蒸汽经压缩机加压后在较高温度下冷却，放出热量而液化。这样不断地将热量从低温物体传至高温物体，达到制冷的目的。这种冷冻循环需要的外功是通过压缩气体的压缩机来提供的。压缩机的压缩功是由电能提供的，而电能又可通过热机来获得。这就是说，冷冻循环所需要的功最终可来自高温蒸汽的热能。这就产生了直接利用热能作为制冷循环能量来源的可能性。吸收制冷就是直接利用热能制冷的冷冻循环。

吸收制冷是通过吸收和精馏装置来完成循环过程。采用液体为工质，例如氨水溶液或溴化锂溶液。前者称为氨吸收制冷，通常用于低温系统，使用温度最低可达 208K (-65°C)，一般为 228K (-45°C) 以上；后者称为溴化锂吸收制冷，用于大型中央空气调节系统，使用温度不低于 273K (0°C)，一般在 278K (5°C) 以上。

吸收制冷的特点是直接利用热能制冷，且所需热源温度较低，故可充分利用低品位热能。工厂中的低压蒸汽、热水、烟道气以及某些工艺气体（如合成氨厂的低温变换气等），均可作为热源。这对综合利用热能，提高企业经济效益，具有现实意义。特别是在低温热源多，供电又紧张的地方，具有明显的优点。

吸收制冷是利用二元溶液中各组分蒸汽压不同来进行的。即使用在一定压力下各组分挥发性（或蒸汽压）不同的溶液为工质，以挥发性大（蒸汽压高）的组分为制冷剂，而以挥发性小的组分为吸收剂。例如，氨吸收制冷所用工质为氨和水的二元溶液，其中氨易挥发、气化潜热大，用作制冷剂，水挥发性小，用作吸收剂。

氨吸收制冷循环示意图如图 6-13 所示。

整个循环由冷凝，节流后蒸发，吸收及精馏过程所组成。吸热蒸发后的汽氨用稀氨水吸收成浓氨水溶液，然后在再生器中借精馏将氨分离，再用冷却水冷却冷凝成液氨，供循环使用。

图 6-11 与图 6-13 比较可以看出，不同之处在于氨吸收制冷循环中的吸

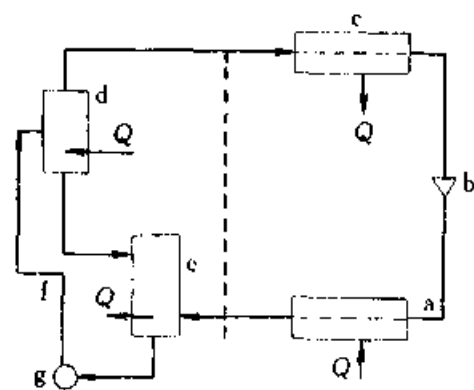


图 6-13 氨吸收制冷循环示意图

a—蒸发器；b—节流阀；c—冷凝器；

d—再生器；e—吸收器；

f—换热器；g—泵

收器和再生器代替了蒸汽压缩制冷的压缩机。吸收器用精馏后的稀氨水溶液吸收来自蒸发器的汽氨，由冷却水移出吸收时放出的热量。上图虚线左侧相当于一台热机，因为它同样是在“高温”热源吸热，向低温冷却水排出热量。

氨吸收制冷循环再生器的压力，由冷凝器中氨冷凝温度所决定，同样吸收器的压力决定于蒸发器中液氨的蒸发压力。再生器压力较吸收器压力高。因此，需要一台泵将吸收器中的浓氨水溶液送往再生器。再生器和吸收器的温度分别由所用热源与冷却水的温度所限定。由于再生器和吸收器的温度，压力均已由其他给定条件所限定，因此氨水溶液的浓度也就不能随意变动了。稀的和浓的氨水溶液，可通过换热器进行换热，以减少由热源所供给的热量和冷却水的消耗量。

吸收制冷循环的理论计算这里不作介绍，详见有关的热力学文献。

6.7.3 气体的液化

利用制冷循环获得低于 173K 的低温称为深度冷冻（深冷）。深度冷冻和气体液化密切相关。工业上常用深冷技术使低沸点气体冷到其临界温度以下，从而使之液化。然后，通过精馏或部分冷凝有效地分离混合物或提纯。氧气、氮气等就是通过空气的液化分离得到的。

林德（Linde）气体液化装置是一种典型的深度冷冻装置，工质（即被液化的气体）进行的制冷循环称为林德循环。

深度冷冻和普通冷冻（中冷或浅冷）仅有冷冻温度上有一种量的差别，工作原理是相同的。膨胀过程除使用膨胀阀外还常常使用膨胀机，此外，在膨胀以前要预冷到相当低的温度。

1. 装置的工作原理

林德气体液化装置示意图和循环示意图见图 6-14，气体从状态 1 (p_1, T_1) 经多级压缩而压力增加到 p_2 ，同时经冷却器使其温度恢复到初始温度 T_1 。状态 2 (p_2, T_1) 的气体再经过换热器预冷到相当低的温度（状态 3），经节流阀膨胀（等焓膨胀）到蒸发温度 T_0 的湿蒸汽区（状态 4），经气液分离器将液态气体（饱和液体）分离出去，分离后的干饱和蒸汽则送到换热器去预冷新来的高压气体，而其本身被加热到原来状态 1，它和补充的气体再进入压缩机。

2. 气体的液化量

以 1kg 气体为计算基准，设液化量为 x kg，则装置的冷冻量 $q_0 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$q_0 = x(H_1 - H_0)$$

式中 H_1 ——在初温 T_1 及压力 p_1 下气体焓；

H_0 ——在液化温度 T_0 下饱和液体的焓，即 H_s 。

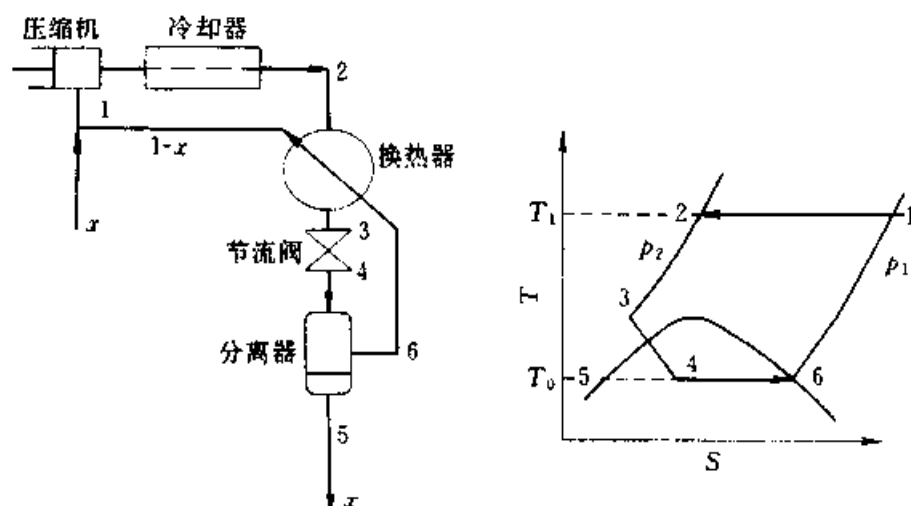


图 6-14 林德气体液化装置及其循环图

对装置图虚线框的部分,进行热量衡算。其中进入的气体是 1kg 状态 2 的高压气体,分离出去 $x\text{kg}$ 状态 5 的饱和液体,另外循环返回压气机的 $(1-x)\text{kg}$ 状态 1 的低压气体,其热量平衡式如下

$$1 \cdot H_2 = x \cdot H_0 + (1-x)H_1$$

$$x = \frac{H_1 - H_2}{H_1 - H_0}$$

即为所要求的液化量,其中 H_2 是温度为 T_1 和压力为 p_2 ,即状态 2 的气体的焓, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

也即

$$q_0 = H_1 - H_2$$

3. 压缩机功耗

冷冻装置功的消耗是多级压气机的压气功 W ,通常为简便起见, W 可按理想气体的等温压缩过程计算,而除以等温压缩效率 η_T ,即

$$W = \frac{1}{\eta_T} RT_1 \ln \frac{p_2}{p_1}$$

式中 η_T ——等温压缩效率,一般取 0.6 左右。

6.8 热泵

在自然界,例如地球内部,大气以及天然水源中蕴藏着巨大的能量,某些工业生产中也排放出大量的余热,但这些热量的温度水平比人们所需要的为低,因此难以直接利用。

热泵的工作原理与制冷机完全相同,制冷机是制冷,热泵的工作目的是制热。热泵是一组进行热力循环的设备,它将低温热不断地输送到高温物体中。它以消耗一部分高质量的能量(机械能、电能或高温热能等)为代价,通

过热力循环,从自然环境介质(水、空气)中或生产排放的余热中吸取热量,并将它输送到人们所需要的较高温度的物质中去。

在蒸发器中循环工质蒸发吸取环境介质中的热量,汽化后进入压缩机,经压缩后的工质在冷凝器中放出热量直接加热房间,或加热供热的用水,工质凝结成饱和液体,经节流阀减压降温进入蒸发器,重新蒸发吸热汽化为干饱和蒸汽,从而完成一个循环。

工业热泵用于工业过程废热的回收。以消耗少量机械能为代价回收利用低温热能,尤其适宜于那些温度低于 80°C 的大量温热水、冷凝水热量的回收利用。目前工业热泵输出的最高温度约为 150°C 。

民用冷暖二用空调器,也是采用热泵进行制热的,其电能耗要远低于直接电加热的取暖器。热泵为大量的低品质的热能的再利用提供了可能。对于环境保护,资源有效利用,工业可持续性发展都是很有价值的,也受到了国内外广泛地重视与开发。

热泵的操作费用取决于驱动压缩机的机械能或者电能的费用,因此热泵的经济性能是以消耗单位功量 W_N 所得到的供热量 Q_H 来衡量,称为制热系数, ξ_H ,即

$$\xi_H = \frac{Q_H}{Q_N}$$

可逆热泵(逆卡诺循环)的制热系数为

$$\xi_{H,*} = \frac{T_H}{T_H - T_L}$$

可逆热泵的制热系数只与两个温源的温度有关,与工质性质无关。

可以导出制热系数与制冷系数的关系式,即

$$\xi_H = \frac{|Q_H|}{|W_N|} = \frac{|Q_0| + |W_N|}{|W_N|} = \frac{|Q_0|}{|W_N|} + 1 = \xi + 1$$

可见,制热系数大于制冷系数,供热量 Q_H 大于压缩机消耗功量 W_N 。而用电加热,供热量与消耗的电量是相等的。因此,热泵是一种比较合理的供热装置。

例题 6-11 某冷暖空调器热泵功率为 1kW ,环境温度为 0°C ,要求供热的温度为 30°C ,制热系数是逆卡诺循环的 80% 。求此空调的供热量,以及热泵从环境吸收的热量。

解:
$$\xi_H = \frac{|Q_H|}{|W_N|} = 0.8 \times \frac{T_H}{T_H - T_L}$$

$$Q_H = 0.8 \times \frac{273.15 + 30}{30 - 0} \times 1.0 = 8.084\text{kW}$$

从环境吸收热为 $Q_0 = |Q_H| - |W_N| = 8.084 - 1.0 = 7.084\text{kW}$

可见,消耗 1kW 的功,可以产生 8.084kW 的热,且 7.084kW 热量是由低温热源获得的。

习 题

一、选择题

1. 某封闭系统经历一可逆过程,系统所作的功和排出的热量分别为 100kJ 和 45kJ 。问系统的熵变;

A. 为正; B. 为负; C. 可正可负。

2. 某封闭系统经历一不可逆过程,系统所作的功和排出的热量分别为 100kJ 和 45kJ 。问系统的熵变;

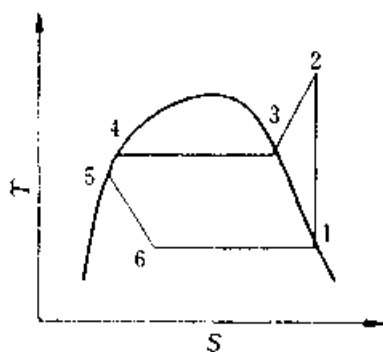
A. 为正; B. 为负; C. 可正可负。

3. 某流体在稳流装置内经历一个不可逆绝热过程,所产生的功为 24kJ ,试问流体的熵变; A. 为正; B. 为负; C. 可正可负。

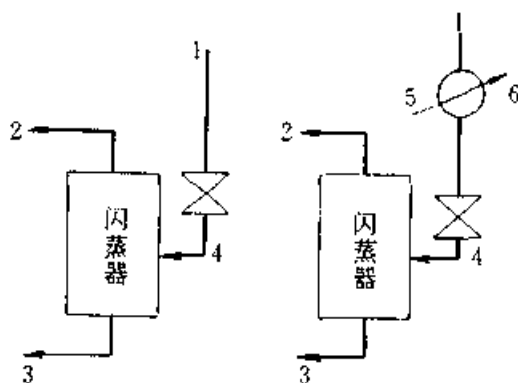
4. 某流体在稳流装置内经历一个不可逆过程,加给装置的功为 25kJ ,从此装置带走的热量(即流体吸热)为 10kJ 。试问流体的熵变; A. 为正; B. 为负; C. 可正可负。

二、图示题

1. 蒸汽压缩制冷循环装置中的膨胀过程,可用节流阀和膨胀机来完成,请在 T - S 图上标明两者的差别,并说明各自的做功能力大小。



习题图 1



习题图 2

2. 提高蒸汽压缩制冷循环的制冷系数有什么办法,并比较各方法的优缺点。用 T - S 图和 p - H 图说明。

3. 将习题图 1 中单级蒸汽压缩制冷循环由 T - S 图转换成 H - S 图,其中 1-2 是等熵线,2-3-4-5 是等压线,5-6 是等焓线。

三、计算题

1. 求算在流动过程中温度为 540°C ,压力为 5.0MPa 的 1kmol 氮气所能给出的理想功为多少?取环境温度为 15°C ,环境压力为 0.1MPa 。

氮气的摩尔等压热容 $C_p = 27.86 + 4.27 \times 10^{-3} T \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

2. 某厂有一输送 90°C 热水的管道,由于保温不良,到使用单位时,水温已降至 70°C 。试求水温降低过程的热损失与损耗功。设大气温度为 25°C 。

3. 有一逆流式换热器, 利用废气加热空气。空气从 0.1MPa、20°C 的状态被加热到 125°C, 空气的流量为 $1.5 \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ 。而废汽从 0.13MPa, 250°C 的状态冷却到 95°C。空气的比等压热容为 $1.04 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 废汽的比等压热容为 $0.84 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 比等容热容为 $0.63 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。假定空气与废汽通过换热器的压力与动能变化可忽略不计, 而且换热器与环境无热量交换, 环境状态为 0.1MPa 和 20°C。试求:

(1) 换热器中不可逆传热有效能损失?

(2) 换热器的有效能效率?

4. 某制冷装置采用 R12 为制冷剂, 以 25°C 的饱和液体状态进入节流阀, 离开阀的温度为 -20°C。

(1) 假设此节流过程为绝热的, 其有效能损失为多少。

(2) 若节流过程中制冷剂从环境吸收 $5.0 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 热量, 此时有效能的损失又为多少。设环境温度 27°C, 压力 0.1MPa。

5. 某工厂的高压蒸汽系统, 每小时能产生 3.5t 中压冷凝水, 再经闪蒸产生低压蒸汽回收利用, 试比较下列两种回收方案的有效能损失。

方案 1: 中压冷凝水 1 直接进入闪蒸器, 产生低压蒸汽 2 和低压冷凝水 3;

方案 2: 中压冷凝水 1 经锅炉给水预热器和锅炉给水 5 换热变为温度较低的中压过冷水 4, 再进入闪蒸器, 仍产生低压蒸汽和低压冷凝水 3。两方案如习题图 2 所示。各状态的状态参数及焓值和熵值如下表, 假定忽略过程的热损失, 环境温度 298.15K。

序 号	1	2	3	4	5	6
状态	中压冷凝水	低压蒸汽	低压冷凝水	中压过冷水	预热前 锅炉给水	预热后 锅炉给水
T/K	483	423	423	433	428	478
p/MPa	1.97	0.49	0.49	1.97	1.78	1.78
$H/\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	897.0	2744.3	631.4	676.1	653.1	874.0
$S/\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	2.4213	6.8308	1.8380	1.9384	1.8887	2.3744

6. 某气体可用如下状态方程式表示 $pV = RT + C \cdot p$, 其中 C 为常数。试问将该气体从 25°C、20MPa 状态通过节流膨胀后, 在什么条件下, 气体的温度是上升或下降? 设节流过程没有相变化发生。

7. 1.38MPa, 21°C 的 CO_2 , 通过 (a) 节流阀; (b) 膨胀机进行绝热可逆膨胀, 试确定膨胀后 CO_2 气体的温度。

(1) 用理想气体状态方程计算;

(2) 用普遍化关联式计算。

8. 有一单级压缩机压缩丙烷, 吸入压力为 0.3MPa, 排出压力为 2.8MPa, 压力进压缩机温度为 20°C, 处理量为 $20 \text{ kmol} \cdot \text{h}^{-1}$ 。如果压缩机在绝热可逆下操作, 问所需功率为多少? 已知丙烷的定压比热为 $C_p = 5.4 + 0.027 \text{ kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

9. 朗肯循环蒸汽动力装置的锅炉供应 2.45MPa (绝压), 430°C 的过热蒸汽给透平机, 其流量为 $25200 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 。乏气在 0.0135MPa 压力下排至冷凝器。冷却水温 21°C。假定透平是绝热可逆的, 冷却器出口是饱和液体, 循环水泵将冷凝液打回锅炉的过程也是绝热可逆过程。求: (1) 透平所作的功; (2) 泵功; (3) 每公斤蒸汽从锅炉中吸收的热量;

(4) 如果一循环在锅炉的沸点 223°C 接受热量, 在 21°C 冷凝排出热量, 求最大功; (5) 如果每小时从工艺蒸汽中抽出 0.29MPa , 13800kg 的蒸汽作其他用途, 剩余部分仍膨胀至 0.0135MPa , 求透平所作的功。

10. 氨蒸汽在进入绝热可逆膨胀机之前, 压力为 2.0MPa , 温度为 150°C 。若要求绝热透平膨胀机的出口液氨不得大于 5% , 有人主张只要控制出口压力就可以, 你认为此意见是否正确? 请在 $T-S$ 图上示意说明。

11. 从氨压缩机来的压力为 1.013MPa , 温度为 30°C 的氨按下述不同的过程膨胀到 0.1013MPa , 试求经过膨胀后的温度为多少? (1) 绝热节流膨胀; (2) 绝热可逆膨胀。

12. 某一空气调节装置的制冷能力为 $4.18 \times 10^4 \text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$, 采用氨蒸汽压缩制冷循环, 氨蒸发温度为 283K , 冷凝温度为 313K 。假定氨进入压缩机时为饱和蒸汽而离开冷凝器时是饱和液体, 且压缩过程为可逆过程。求: (1) 循环氨的流量; (2) 在冷凝器中制冷剂放出的热量; (3) 压缩机的理论功率; (4) 理论制冷系数。

13. 有一制冷剂为氨且制冷能力为 10^4kJ 的压缩机, 在下列条件下工作: 蒸发温度为 -15°C , 冷凝温度为 25°C , 过冷度为 5°C 。假设压缩机吸入的是干饱和蒸汽, 试计算: (1) 制冷剂循环速率; (2) 压缩机理论功率; (3) 制冷系数。并将以上结果与不过冷情况比较, 说明什么问题?

14. 某蒸汽压缩制冷循环, 制冷量 $Q_0 = 4 \times 10^4 \text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$, 蒸发室温度为 -10°C , 若冷凝器用水冷却, 冷却水进口温度为 8°C , 循环水量无限大, 请设计一套功耗最小的循环装置, 并计算制冷循环消耗的最小功。若用空气来冷却冷凝, 室温为 25°C , 消耗的最小功又是多少?

15. 有一制冷剂为 R12 的制冷装置, 制冷剂循环流量为 $100 \text{kJ} \cdot \text{h}^{-1}$, 在 30°C 时冷凝, 并被过冷至 25°C 。膨胀后的蒸发温度为 -20°C , 且蒸发器出口处蒸汽过热度为 5°C 。试求: (1) 装置的制冷能力和制冷循环系数; (2) 与上述同样条件下逆向卡诺循环的制冷系数, 并说明什么问题?

16. 用一简单 Linde 循环, 使空气液化。空气初温为 300K , 膨胀前的初压力 10MPa , 节流后压力为 0.1MPa , 空气流量 (标准状态下) 为 $0.015 \text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(1) 求在理想操作情况下, 空气液化的百分数和每小时的液化量。

(2) 若热交换器热端温差为 5°C , 由外界传入热量为 $3.34 \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 问对液化量的影响如何?

17. 求用简单林德循环制 1kg 液态空气所消耗的能量, 其操作条件如下:

(1) 初态温度为 288K , 压缩后的终压为 5.065MPa ;

(2) 初态温度为 288K , 压缩后的终压为 20.26MPa ;

上述两种情况都膨胀到 0.1013MPa , 不考虑冷损失及温度损失, 空气视为理想气体。

* 第7章 热力学在其他领域的应用

7.1 界面热力学基础

7.1.1 引言

气体、液体、固体相互接触的分界面称为(相)界面。按两相不同的形态,存在气液、气固、液液、液固等不同界面。凡其中一相为气体的界面习惯上又称为表面。界面虽称为“面”,但不是一个二维几何面,实际上是常有一到几个分子厚度的三维空间。

界面是物体的一个特殊部分。由于界面分子受到来自两相的不同分子间力的作用,在界面上存在界面张力、吸附、润湿、电动、毛细作用等现象,使之具有与体相不同的性质。如水滴的半径小于 10^{-7}cm 时,其蒸气压将为正常蒸气压的 2~95 倍。界面广泛存在于自然界,界面现象很早就被人们发现并受到注意,到了 19 世纪已形成比较完整的界面张力、毛细现象的理论基础。如今,与界面现象密切相关的洗涤、乳化、印染、催化、选矿、三次采油等技术已在纺织、食品、化工、石油等工业部门获得广泛应用。

界面科学既是一门独立的学科,也是生物化学、材料科学、环境化学、化学工程、固体物理等学科相互渗透、相互融合的交汇点。因而在研制开发新材料、新技术方面扮演重要角色。表(界)面活性剂在界面形成分子有序组合体,其结构和功能与生物膜相似,成为研究生命现象、发展仿生技术极有价值的系统。以不溶膜为基础发展起来的自组装多层膜技术成为开发仿天然功能材料和微电子器件材料的重要手段。不相混溶液体形成的微乳液拥有极大的界面面积,它既可提供微乳型药品、全能清洁剂、高级化妆品等优质产品,又是蛋白质分离、纳米粒子制备、三次采油等先进技术的基础。从分子水平了解固体界面吸附本质将使多相催化反应产生全新的面貌。如此等等,在以生命、信息、材料为代表的新兴学科迅速发展的今天,界面科学也必然受到越来越多的关注。

热力学通过各种状态函数间的基本关系寻求系统性质的规律,它为我们提供认识、研究界面现象的重要理论方法和有力工具。本节将从界面热力学的角度出发讨论界面张力、界面吸附等重要界面现象。

7.1.2 界面吸附和界面张力

1. 界面相定义和界面吸附量

物质在界面和体相内部浓度不均匀的现象称为吸附现象。使界面浓度大于体相浓度的作用称为正吸附作用,反之,称为负吸附作用。描述吸附现象的基本物理量是吸附量。吸附量为界面浓度与体相浓度之差。由于界面相与主体相之间无截然的分界,而界面浓度又与分界位置有关,因此要确定界面吸附量,必须首先解决如何描述界面相组成的问题。常用的定义界面相的方法有二种:一种方法是 Guggenheim 等人发展的界面相法;另一种方法是 Gibbs 提出的相界面法。

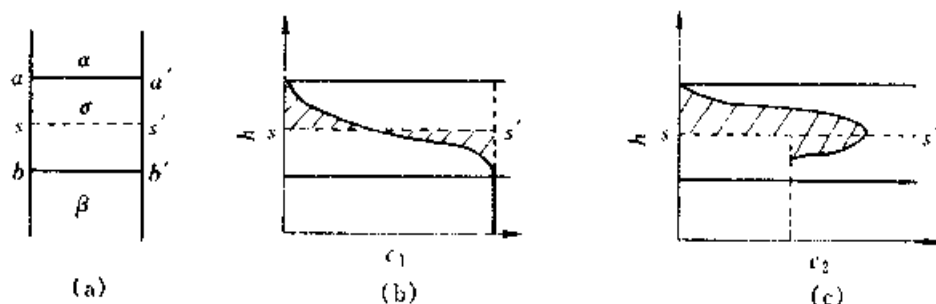


图 7-1 界面相、Gibbs 相界面和界面过剩示意图

以溶剂和溶质组成的溶液为例,界面相法将均匀的主体相 α 、 β 之间的全部过渡区域定义为界面相 (σ) (见图 7-1(a))。并定义溶质在界面的吸附量为

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{1}{A} \left(n_2^{(\sigma)} - \frac{n_2}{n_1} n_1^{(\sigma)} \right) \quad (7-1)$$

式中, $\Gamma_{2(1)}$ 是溶质在界面的相对吸附量; A 是界面面积; n_1 , n_2 是溶剂、溶质在溶液体相中的摩尔数; $n_1^{(\sigma)}$, $n_2^{(\sigma)}$ 是溶剂、溶质在界面相中的摩尔数。

式 (7-1) 的右边第一项表示单位面积界面相所含的溶质量,第二项表示与单位面积界面相所含溶剂量相同的主体相溶剂所拥有的溶质量,溶质吸附量 $\Gamma_{2(1)}$ 即为这二者之差。显然,这是以溶剂为参考组分时溶质的吸附量,故也称为相对吸附量。 α 、 β 相与界面相 (σ) 之间的分界 aa' 和 bb' 划分位置不同,会引起界面相体积和各组分物质的量 $n_i^{(\sigma)}$ (摩尔) 的变化。相对吸附量 $\Gamma_{2(1)}$ 不随界面相范围变化,克服了这一困难。

Gibbs 相界面法将溶液和它的蒸气组成的系统看作由两个均匀体相和一个没有厚度的界面 (即 $V^{(\sigma)} = 0$) 构成的系统。图 7-1(a) 中的虚线 ss' 代表 Gibbs 界面位置。界面上溶剂和溶质的摩尔数按下式计算

$$n_1^{(\sigma)} = n_1 - (V_1^{(\alpha)} c_1^{(\alpha)} + V_1^{(\beta)} c_1^{(\beta)}) \quad (7-2)$$

$$n_2^{(\sigma)} = n_2 - (V_1^{(\alpha)} c_2^{(\alpha)} + V_1^{(\beta)} c_2^{(\beta)}) \quad (7-3)$$

式中, n_i 是系统中 i 组分物质的量 (摩尔); $V_1^{(\alpha)}$, $V_1^{(\beta)}$ 是 α 、 β 相体积; $c_i^{(\alpha)}$, $c_i^{(\beta)}$ 是 i 组分在 α 、 β 相的浓度。上两式中 $V_1^{(\alpha)} c_i^{(\alpha)} + V_1^{(\beta)} c_i^{(\beta)}$ 是没有吸附作用时 i 的数量,将它从总量 n_i 中减去即得界面过剩量或吸附量。因此这种单位面积吸

附量 $\Gamma_i = n_i^{(\sigma)} / A$ 又称界面过剩量。

由于 Γ_i 的大小与界面 ss' 的位置有关, ss' 面上上下移动时, $V_i^{(\alpha)}$ 和 $V_i^{(\beta)}$ 将改变, Γ_i 也随之变化。为消除这一不确定性, 将式 (7-2) 和式 (7-3) 联立, 并将 $V_i = V_i^{(\alpha)} + V_i^{(\beta)}$ 代入, 消去 $V_i^{(\alpha)}$ 和 $V_i^{(\beta)}$ 得

$$n_2^{(\sigma)} - n_1^{(\sigma)} \frac{c_2^{(\alpha)} - c_2^{(\beta)}}{c_1^{(\alpha)} - c_1^{(\beta)}} = (n_2 - V_i c_2^{(\alpha)}) - (n_1 - V_i c_1^{(\alpha)}) \frac{c_2^{(\alpha)} - c_2^{(\beta)}}{c_1^{(\alpha)} - c_1^{(\beta)}} \quad (7-4)$$

上式右边不含 $V_i^{(\alpha)}$ 和 $V_i^{(\beta)}$, 表示不再与 ss' 位置的选择有关。因此 Gibbs 定义溶质的单位面积相对吸附量 $\Gamma_{2(1)}$ 为

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{n_2^{(\sigma)}}{A} - \frac{n_1^{(\sigma)}}{A} \cdot \frac{(c_2^{(\alpha)} - c_2^{(\beta)})}{(c_1^{(\alpha)} - c_1^{(\beta)})} = \Gamma_2 - \Gamma_1 \frac{(c_2^{(\alpha)} - c_2^{(\beta)})}{(c_1^{(\alpha)} - c_1^{(\beta)})} \quad (7-5)$$

因为 ss' 位置与 $\Gamma_{2(1)}$ 无关, 可任意选择, 为计算 (7-5) 方便, 通常按溶剂无界面过剩的条件来确定 ss' 的位置, 即选择 ss' 的位置使 $n_1^{(\sigma)} = 0$, 或 $\Gamma_1 = 0$ 。此时溶质的吸附量为

$$\Gamma_{2(1)} = \Gamma_2 (\Gamma_1 = 0) = n_2^{(\sigma)} / A (\Gamma_1 = 0) \quad (7-6)$$

图 7-1(b) 中 ss' 两侧的阴影部分面积相等, 表示确定的 ss' 位置使溶剂界面过剩为零, 图 7-1(c) 则表示该条件下溶质的界面过剩情况。实质上式 (7-1) 和 (7-6) 两种方法定义的溶质相对吸附量是一致的。

2. 液体界面张力

纯液体气液界面上的分子与液体内部分子所处的环境不同, 分子间的相互作用也不相同。液体内部的分子, 周围分子对它的作用力相等, 分子所受合力为零。处于界面的分子上部受气相分子作用, 下部受液相分子作用。由于气相分子密度和相互作用比液相小得多, 表面分子受到一个指向液体内部并垂直于界面的吸引力, 使得液面有自动收缩的趋势。当这一收缩达到平衡以后, 单位长度的收缩张力称为界面张力, 对气液界面而言, 亦称表面张力, 记作 σ , 单位是 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 或 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

界面上的分子受到指向内部的引力, 若想把内部分子移动到界面, 使界面面积增大 dA , 则需要外界克服这个引力做功 σdA 。在恒温恒压下, 定组成封闭系统所得上述非体积功, 其值等于系统总吉氏函数的增加。即 $dG_i = \sigma dA$, 或

$$\sigma = \left(\frac{\partial G_i}{\partial A} \right)_{T, p} \quad (7-7)$$

上式的物理意义是: 纯液体在恒温恒压下扩展单位表面积所导致系统吉氏函数的变化等于 (比) 界面吉氏函数。(比) 界面吉氏函数记作 $G^{(\sigma)}$, 单位为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

将总界面吉氏函数 $G_i = G^{(\sigma)} A$ 代入式 (7-7) 得

$$\sigma = \left[\frac{\partial (G^{(\sigma)} A)}{\partial A} \right]_{T,p} = G^{(\sigma)} + A \left(\frac{\partial G^{(\sigma)}}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (7-8)$$

纯液体的(比)界面吉氏函数与界面面积无关, 即 $\left[\frac{\partial G^{(\sigma)}}{\partial A} \right]_{T,p} = 0$, 故(7-8)式可表示为

$$\sigma = G^{(\sigma)} = \left(\frac{\partial G^{(\sigma)}}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (7-9)$$

这表明液体的界面张力和(比)界面吉氏函数在数值上相等, 尽管它们的物理意义并不相同。

对固体来说, 当界面面积发生变化时, 由于各向异性, 且固体结构基元移动困难, 不能立即达到平衡构型位置, 使得 $\left(\frac{\partial G^{(\sigma)}}{\partial A} \right)_{T,p} \neq 0$ 。界面张力与(比)界面吉氏函数不一样, 两者关系必须用式(7-8)来描述。

3. 界面热力学函数

包含界面的热力学系统是由界面相(σ)和相邻两体相 α 、 β 构成的不均匀的多相系统。与一般系统相比, 界面热力学系统增加了强度性质 σ (界面张力)和容量性质 A (界面面积); 在热力学变化过程中, 多了一种能量传递形式——表面功 σdA 。所以, 热力学第一、第二定律用于界面热力学系统时, 得到如下的基本方程

$$dU_i = TdS_i - pdV_i + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (7-10)$$

$$dH_i = TdS_i - V_i dp + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (7-11)$$

$$dA_i^\ominus = -S_i dT - p dV_i + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (7-12)$$

$$dG_i = -S_i dT + V_i dp + \sigma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (7-13)$$

由上述方程式不难得到

$$\sigma = \left(\frac{\partial U_i}{\partial A} \right)_{S, V, \{n\}} = \left(\frac{\partial H_i}{\partial A} \right)_{S, p, \{n\}} = \left(\frac{\partial A_i}{\partial A} \right)_{T, V, \{n\}} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial A} \right)_{S, p, \{n\}}$$

即界面张力可进一步理解为不同条件下增加单位面积时系统的热力学能增量, 焓增量, 亥氏函数增量或吉氏函数增量。

在恒温恒压下积分式(7-13)得

$$G_i = \sigma A + \sum \mu_i n_i \quad (7-14)$$

若在不考虑界面贡献时

$$G'_i = \sum \mu_i n_i \quad (7-15)$$

比较式(7-14)和式(7-15)得 $\sigma = (G_i - G'_i)/A$ 。可见, 界面吉氏函数是系统因含有单位界面而获得的过超额吉氏函数, 故又称为(比)界面超额吉氏函数。

① A_i 是亥氏函数, 注意与面积 A 的区别。

适用一般系统的热力学关系式同样适用界面系统的热力学函数。例如

$$G^{(\sigma)} = \sigma = H^{(\sigma)} - TS^{(\sigma)} \quad (7-16)$$

$$\left(\frac{\partial G^{(\sigma)}}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p = -S^{(\sigma)} \quad (7-17)$$

对于液体来说, 体积变化可以忽略, $U^{(\sigma)} = H^{(\sigma)}$, 由式 (7-16) 和式 (7-17) 可得

$$U^{(\sigma)} = H^{(\sigma)} = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \quad (7-18)$$

式中, $S^{(\sigma)} = \left(\frac{\partial S_t}{\partial A} \right)_{T,p}$, 称为 (比) 界面熵, 是恒温恒压条件下一定量液体增加单位界面面积时系统的熵增量。同理, $H^{(\sigma)} = \left(\frac{\partial H_t}{\partial A} \right)_{T,p}$ 和 $U^{(\sigma)} = \left(\frac{\partial U_t}{\partial A} \right)_{T,p}$, 分别称为 (比) 界面焓和 (比) 界面热力学能。

式(7-18) 右边第一项代表扩展单位界面面积的可逆功, 第二项代表 (比) 界面热 $q^{(\sigma)}$, 其物理意义是: 在可逆过程条件下

$$\delta Q_{\text{rev}} = T dS_t = TS^{(\sigma)} dA$$

所以

$$\frac{\delta Q_{\text{rev}}}{dA} = TS^{(\sigma)} = -T \left[\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right]_p = q^{(\sigma)} \quad (7-19)$$

该式表明绝热可逆条件下, 扩大单位界面面积系统将由于界面热而发生冷却效应; 如欲保持原来的温度, 则必须从外界吸收相当于 $q^{(\sigma)}$ 的热量。由于纯液体界面张力的温度系数总是负值, 由此恒温恒压下界面扩展便总是吸热过程和熵增过程。表 7-1 列出一些液体的界面张力, 界面张力温度系数和界面热力学能的数据。

表 7-1 一些液体在 20°C 下的 σ , $(\partial\sigma/\partial T)_p$ 及 $U^{(\sigma)}$

物 质	$\sigma / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$(\partial\sigma/\partial T)_p / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$U^{(\sigma)} / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$
正己烷	18.4	-0.105	49.2
乙醚	17.0	-0.116	51.0
正辛烷	21.8	-0.096	49.9
四氯化碳	26.9	-0.092	53.9
二甲苯	28.5	-0.081	52.2
苯	29.0	-0.091	58.0
氯仿	28.5	-0.135	68.3
二硫化碳	32.3	-0.138	72.7
水	72.8	-0.152	117.3
水银	484	-0.220	548

例题 7-1 已知20°C时甲醇的界面张力为 $22.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，密度为 $0.809 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，界面张力温度系数为 $-0.096 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。求 (1) 甲醇的 (比) 界面热力学能；(2) 1mol 甲醇分子处于界面上时比处于内部时的超额吉氏函数值。

解：(1) (比) 界面热力学能。由式 (7-18)

$$U^{(\sigma)} = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p = 22.05 - 293.15(-0.96) = 50.19 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$$

(2) 超额吉氏函数。甲醇分子量为 32，1mol 甲醇所占界面面积

$$A = \left(\frac{M}{\rho N_A} \right)^{2/3} N_A = \left(\frac{32}{0.8 \times 6.02 \times 10^{23}} \right)^{2/3} \times 10^{-4} \times 6.02 \times 10^{23} = 8.876 \times 10^4 \text{ m}^2$$

超额吉氏函数

$$G_i - G_i^s = \sigma A = 22.05 \times 10^{-3} \times 8.876 \times 10^4 = 2.178 \times 10^3 \text{ J}$$

4. 溶液的界面张力

当纯液体中溶入溶质形成溶液时，其界面张力受到溶质性质和浓度的影响而发生不同变化。最重要的溶液是水溶液。水溶液的界面张力 σ 与溶液浓度 c 的关系通常可归纳为三种类型。如图 7-2 所示。

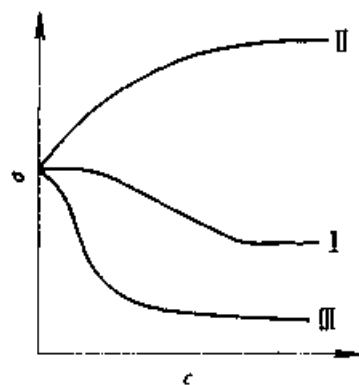


图 7-2 水溶液的 $\sigma \sim c$ 图

曲线 I 显示了低分子量有机物水溶液 $\sigma \sim c$ 关系。界面张力随浓度增加而逐步降低，表明有机物在界面富集，使界面张力降低。曲线 II 显示了无机盐水溶液的 $\sigma \sim c$ 关系。界面张力随浓度增加缓慢升高，大致成直线关系。表明无机盐比水更不亲气相。曲线 III 是表面活性剂水溶液的 $\sigma \sim c$ 关系。界面张力在浓度很低时急剧下降，很快达到最低点，然后 σ 的变化趋于平缓。溶质使溶剂界面张力降低的性质叫表面活性，可用 $-(d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0}$ 的值来表示。此值大于零的溶液具有表面活性，溶质为表面活性物质；反之为表面非活性物质。

在一定温度下，溶液界面张力随浓度变化关系称为界面张力等温线。一般溶液界面张力等温线按不同类型可用下列公式表示

$$\sigma = \sigma_0 + kc \quad (7-20)$$

$$\sigma = \sigma_0 [1 - b \ln(c/a + 1)] \quad (7-21)$$

线性关系式 (7-20) 适用曲线 II 及曲线 I、II 极稀浓度区域。式中 c 为溶液浓度， k 为常数。式 (7-21) 是由希施柯夫斯基首先提出的经验公式，它适用于曲线 I 和曲线 II 达到最低点前的浓度区，式中 a 、 b 是经验常数。 σ_0 为纯溶剂的界面张力。

5. 液液界面张力

两种不相混溶的液体相接触形成液液界面。液液界面同样存在界面张力和界面吉氏函数。界面张力是垂直通过液液界面上任一单位长度与界面相切地收缩界面的力, 记作 σ_{ab} , 其中 a 、 b 分别代表构成界面的两相。界面吉氏函数是恒温恒压下增加单位界面面积时系统吉氏函数的增量。

液液界面张力与构成界面两相的分子间相互作用有关。在界面上, 液相主体中的分子除了受本相分子的吸引以外, 还受到另一液相的分子对它的吸引。Good 和 Girifalco 考虑到这一情况, 提出了从两种纯液体界面张力推算它们之间的界面张力的经验式

$$\sigma_{ab} = \sigma_a + \sigma_b - 2(\sigma_a \cdot \sigma_b)^{1/2} \quad (7-22)$$

应用此式于各种液液界面系统, 发现对于碳氟油与碳氢油组成的液液界面, 计算值与实验值相符。但对于有机化合物与水的界面张力, 则有很大的计算误差。这主要是因为简单的几何平均规则不适用分子体积不同和分子间作用力性质差别较大的系统。为此 Good 和 Girifalco 在式 (7-22) 中引入一校正系数

$$\sigma_{ab} = \sigma_a + \sigma_b - 2\phi (\sigma_a \cdot \sigma_b)^{1/2} \quad (7-23)$$

校正系数由二部分构成 $\phi = \phi_v \phi_A$, ϕ_v 表示对分子大小的校正, ϕ_A 表示对分子间相互作用的校正。但改进公式在应用中仍有许多不符合实际的情况。

Fowkes 认为存在分子间的各种作用力可归纳为两大项: 色散力贡献 σ^d 和极性相互作用 σ^p 。即

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p \quad (7-24)$$

色散力对不同组分具有普遍性和共性, 可以用几何平均规则表示不同分子间的色散力与同种分子间色散力的联系。如果两种分子间只有色散力起作用, 则式 (7-22) 可改写为

$$\sigma_{ab} = \sigma_a + \sigma_b - 2(\sigma_a^d \sigma_b^d)^{1/2} \quad (7-25)$$

对于非极性液体, $\sigma^d = \sigma$ 。对于极性液体, 先测定极性液体和非极性液体各自的界面张力及它们之间的界面张力, 再利用式 (7-25) 推算极性液体的 σ^d 。

当极性相互作用对界面张力的贡献不可忽略时, Fowkes 将 (7-19) 式改进为

$$\sigma_{ab} = \sigma_a + \sigma_b - 2(\sigma_a^d \sigma_b^d)^{1/2} - 2(\sigma_a^p \sigma_b^p) \quad (7-26)$$

对于不同分子间力的平均方法, S. Wu 指出几何平均法不是唯一合理的加和方法。他发现系统含高分子熔体时, 计算液液界面张力采用倒数平均法更为合适

$$\sigma_{ab} = \sigma_a + \sigma_b - 4 \left(\frac{\sigma_a^d \sigma_b^d}{\sigma_a^d + \sigma_b^d} + \frac{\sigma_a^p \sigma_b^p}{\sigma_a^p + \sigma_b^p} \right) \quad (7-27)$$

例题 7-2 据下列数据计算聚甲基丙烯酸正丁酯 (a) 聚二甲硅烷 (b) 系

统的液液界面张力。已知 $\sigma_a = 24.1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, $\sigma_b = 14.1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, $\sigma_a^d = 19.7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$; $\sigma_b^d = 12.0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 实验测定值 $\sigma_{ab} = 3.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

解：据式 (7-24) 得

$$\sigma_a^p = \sigma_a - \sigma_a^d = 24.1 - 19.7 = 4.4 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$$

$$\sigma_b^p = \sigma_b - \sigma_b^d = 14.1 - 12.0 = 2.1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$$

据式 (7-26) 计算 σ_{ab}

$$\sigma_{ab} = 24.1 + 14.1 - 2(19.7 \times 12.0)^{1/2} = 1.37 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$$

据式 (7-27) 计算 σ_{ab}

$$\sigma_{ab} = 24.1 + 14.1 - 4 \left(\frac{19.7 \times 12.0}{19.7 + 12.0} + \frac{4.4 \times 2.1}{4.4 + 2.1} \right) = 2.68 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$$

与实验值相比，显然按式 (7-27) 所得结果较好。

6. 影响界面张力的因素

(1) 温度的影响 一般来说，温度上升，界面张力下降。这是由于随着温度升高，液体体积膨胀，界面上分子之间的距离增加，相互作用减弱；同时气、液两相密度差减小两个因素造成的。表 7-1 给出的液体界面张力的温度系数均为负值，很好地表明了这一点。

对于许多纯液体的界面张力与温度的关系，约特沃斯 (Eotvos) 提出如下的关系式

$$\sigma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} = k(T_c - T) \quad (7-28)$$

式中， M 是摩尔质量； ρ 是液体在温度 T 时的密度； T_c 是临界温度； k 是常数。对于非极性液体 $k = 2.2 \times 10^{-4} \text{ mJ} \cdot \text{K}^{-1}$ ；对极性液体， k 值要小得多。若忽略温度对液体密度的影响，则 σ 与 T 是线性关系。当温度升至临界温度，气液界面消失，界面张力应该为零。但当温度比临界温度略低时，一般流体的 σ 已等于零。所以拉姆齐-希尔兹 (Ramsay-Shields) 提出一修正公式

$$\sigma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} = k(T_c - T - b) \quad (7-29)$$

使计算结果更符合实验值。另外，van der Waals 从热力学角度提出另一经验式

$$\sigma = \sigma_0 (1 - T/T_c)^n$$

式中， σ_0 是将 σ 的实验值外推至 $T = 0 \text{ K}$ 时的值，对大多数液体来说 $n = 11/9$ 。

为了描述更大温度范围内的 $\sigma \sim T$ 关系，常采用多项式来表示，一般形式为

$$\sigma = \sigma_0 + aT + bT^2 + cT^3 + \dots$$

方程的项数根据实际需要确定，方程中的常数通过拟合实验数据得到。

(2) 压力的影响 由式(7-13)可知定组成封闭系统的吉氏函数在等温条件下变为

$$dG_t = V_t dp + \sigma dA \quad (7-30)$$

因为 G_t 是状态函数, dG_t 必为全微分, 故有

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{T,A} = \left(\frac{\partial V_t}{\partial A}\right)_{T,p} \quad (7-31)$$

式(7-31)表明, 在恒温恒界面面积下, 界面张力随压力变化等于恒温恒压下界面面积改变引起的体积变化。由于体相密度较界面相密度大, $(\partial V_t / \partial A)_{T,p} > 0$, 所以压力增加将使界面张力增大。

如果引入另一组分的气体使液体界面上的压力增加, 这时单位界面积中体积变化 ΔV 包括两个部分; 除了界面相与体相密度差引起的体积变化 ΔV^s 之外, 还有另一组分气体在界面被吸附而引起的体积变化 ΔV_a , 即

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{T,p} = \Delta V_a + \Delta V^s \quad (7-32)$$

ΔV_a 可由下式计算

$$\Delta V_a = -\Gamma \frac{RT}{p} \quad (7-33)$$

式中, Γ 是单位界面积吸附气体的摩尔数。压力对界面张力的影响由 ΔV_a 和 ΔV^s 的相对值决定。 ΔV_a 占优势, 压力增加, 界面张力减小; ΔV^s 占优势, 压力增加, 界面张力增大。

7.1.3 界面张力对于液体的影响

液体界面由于存在界面张力而呈现不同程度的弯曲。液面的弯曲又对液体的性质产生重要影响。液面弯曲程度通常用曲率 $1/r$ 来表示。过曲面上任意点作一对正交法平面, 截曲面得两条曲线 L_1 、 L_2 。曲面在该点的曲率即为曲线 L_1 、 L_2 的曲率 $1/r_1$ 、 $1/r_2$ 的平均值:

$$1/r = (1/r_1 + 1/r_2)/2 \quad (7-34)$$

r_1 、 r_2 称为曲面在该点的主半径。球面的两主半径相等, 其曲率为球半径的倒数。凸液面的曲率为正值, 凹液面的曲率为负值。

1. 弯曲液面的附加压力

设在一恒温恒容的箱中有一界面张力为 σ 的液滴可逆地发生如下变化: 液滴改变体积 dV_l , 气相体积改变 dV_g , 相应气液界面面积改变 dA 。此过程下系统的亥氏函数不变, 由式(7-12)得

$$dA_t = -p_g dV_{g,t} - p_l dV_{l,t} + \sigma dA = 0 \quad (7-35)$$

由于 $dV_{l,t} = dV_{g,t}$, 因此

$$\Delta p = p_l - p_g = \sigma \left(\frac{dA}{dV_l} \right) \quad (7-36)$$

若液滴呈半径为 R 的球形, 球面曲率 $1/r = 1/R$, 则, $\frac{dA}{dV} = \frac{d(4\pi r^2)}{d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)} = \frac{2}{r}$,

于是

$$\Delta p = 2\sigma/r \quad (7-37)$$

若液滴不呈球形, 将式 (7-34) 代入得

$$\Delta p = \sigma(1/r_1 + 1/r_2) \quad (7-38)$$

这就是著名的 Laplace 公式。它表明弯曲液面将产生附加压力, 其值大小取决于液体的界面张力和液面的弯曲程度。当液面是凸形时, $\Delta p > 0$, 液体内部压力大于外压; 当液面是凹形时, $\Delta p < 0$, 液体内部压力小于外压; 平液面时, r_1, r_2 为无穷大, $\Delta p = 0$, 液面两侧压力相等。Laplace 公式同样适用固体界面。

2. 弯曲液面上的蒸气压

在一定温度下液体有一定的饱和蒸气压。但如果把液体分散成小液滴, 那么小液滴的饱和蒸气压将与平面液体不同。

小液滴因液面弯曲而在液面两侧存在压力差 Δp , 在恒温下把 1mol 平液面的液体转弯成半径为 r 的球形小液滴时, 系统吉氏函数的变化为

$$\Delta G = V\Delta p = V \cdot \frac{2\sigma}{r} = \frac{2\sigma M}{\rho r} \quad (7-39)$$

式中, V 是液体摩尔体积; M 是摩尔质量; ρ 是液体密度。

设小液滴的蒸气压力为 p_d , 平面液体正常饱和蒸气压力为 p_0 , 并假定气相可作为理想气体, 则达到气液平衡时, 则 $G^l(T, p_d) = G^v(T, p_d) = G^g(T, p_d)$ 和 $G^l(T, p_0) = G^v(T, p_0) = G^g(T, p_0)$, 则

$$\Delta G = G^l(T, p_d) - G^l(T, p_0) = G^g(T, p_d) - G^g(T, p_0) = RT \ln \frac{p_d}{p_0} \quad (7-40)$$

因此, 由式 (7-39) 和 (7-40) 得

$$\ln \frac{p_d}{p_0} = \frac{2\sigma M}{RT\rho r} \quad (7-41)$$

这就是著名的 Kelvin 公式。此公式表明液滴半径越小, 与之平衡的蒸气压越大。

除液滴外, 固体或气体的微小颗粒 (晶粒或气泡) 都有同样的性质。如小粒晶体蒸气压增大, 固体粉末熔点降低, 小气泡沸点升高等现象均可用 Kelvin 公式描述。

例题 7-3 (1) 试推导 20°C 时水的液滴半径 r 与蒸气压 p_d 的关系。已知 20°C 时, 水的密度 $\rho = 998 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 饱和蒸气压 $p_0 = 2.339 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。(2) 计算当 $r = 10^{-8} \text{ m}$ 时, 小液滴的蒸气压。

解: (1) 查表 7-1 得 20°C 时水的界面张力 $\sigma = 72.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 将 σ 和已

知数据代入式 (7-41) 得

$$\begin{aligned} p_d &= p_0 \exp\left(\frac{2\sigma M}{RT\rho r}\right) = 2.339 \times 10^3 \exp\left(\frac{2 \times 72.8 \times 10^{-3} \times 18 \times 10^{-3}}{8.314 \times 29.315 \times 998 \times r}\right) \\ &= 2.339 \times 10^3 \exp\left(\frac{1.077 \times 10^{-9}}{r}\right) \text{ (Pa)} \end{aligned}$$

$$(2) \ r = 10^{-8} \text{ m 时, } p_d = 2.339 \times 10^3 \exp\left(\frac{1.077 \times 10^{-9}}{10^{-8}}\right) = 2.605 \times 10^3 \text{ (Pa)}$$

小液滴的蒸气压约为平面液体蒸气压的 1.1 倍。

3. 毛细现象

若液体能很好润湿毛细管壁, 管内的液面呈凹形。由 Laplace 方程可知凹液面下方液相压力比同样高度的平面液体中的压力低, 故液体将被压入毛细管内, 直到管内液柱的静压与凹液两侧的压力差相等为止。即

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} = -(\rho_l - \rho_g)gh \quad (7-42)$$

或

$$h = -\frac{2\sigma}{(\rho_l - \rho_g)gr} \quad (7-43)$$

式中, ρ_l 是液体密度; ρ_g 是液体上方的气体密度; r 是凹液面曲率半径。

曲率半径与毛细管半径 R 的关系为

$$r = -\frac{R}{\cos\theta} \quad (7-44)$$

θ 为液面与管壁所成夹角 (润湿角), 于是式 (7-43) 可写成

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{(\rho_l - \rho_g)gR} \quad (7-45)$$

这是毛细上升高度的计算公式。若液体不润湿管壁 ($\theta > 90^\circ$), 则管内液面呈凸面。因凸液面下方液相压力比上方气相压力大, 为保持平衡, 管内液柱下降, 下降深度同样可用式 (7-45) 计算。

7.1.4 溶液界面吸附

1. 界面化学位

对于除体积功外无其他有用功的一般热力学系统, i 主组分的化学位定义为

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\} \neq i} \quad (7-46)$$

其意义实际上是摩尔化学有用功。界面相除了化学有用功外, 还存在表面功, 因此据式 (7-13)

$$dG_i^{(\sigma)} = -S_i^{(\sigma)}dT + V_i^{(\sigma)}dP + \sigma dA + \sum \mu_i^{(\sigma)}dn_i^{(\sigma)}$$

得 i 组分界面化学位的定义为

$$\mu_i^s = \left(\frac{\partial G_i^{(\sigma)}}{\partial n_i^{(\sigma)}} \right)_{T, p, \sigma, \{n_j^{(\sigma)}\} \neq i} = \mu_i^{(\sigma)} + \sigma \bar{A}_i \quad (7-47)$$

式中, $\bar{A}_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i^{(\sigma)}} \right)_{T, p, \sigma, \{n_j^{(\sigma)}\} \neq i}$, 是 i 组分的偏摩尔界面面积。注意不要将 μ_i^s 和 $\mu_i^{(\sigma)}$ 两者相混淆, 后者是界面相中 i 组分的化学位, 前者是 i 组分的界面化学位, 有 $G_i^{(\sigma)} = \sum n_i^{(\sigma)} \mu_i^s$ 。

主体相中 i 组分化学位与组成的关系是

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (7-48)$$

同理, 可写出界面化学位与界面相组成的关系是

$$\mu_i^s = \mu_i^{(0)} + RT \ln a_i^{(\sigma)} \quad (7-49)$$

式中, $\mu_i^{(0)}$ 为标准状态下 i 组分的界面化学位, 按式 (7-47) 可表示为

$$\mu_i^{(0)} = \mu_i^{(0)(\sigma)} + \sigma^0 \bar{A}_i^0 \quad (7-50)$$

将式 (7-49)、式 (7-50) 代入式 (7-47) 得

$$\mu_i^{(\sigma)} = \mu_i^{(0)(\sigma)} + RT \ln a_i^{(\sigma)} + \sigma^0 \bar{A}_i^0 - \sigma \bar{A}_i \quad (7-51)$$

与式 (7-48) 比较, 显然可见界面相中 i 组分的化学位还包含了表面功的贡献。式 (7-51) 将界面相中组分的化学位与其他物理化学性质联系起来, 这对计算界面吸附和界面相热力学性质是很有用的。

2. Gibbs 吸附公式

由界面化学位定义式 (7-47) 可知

$$G_i^{(\sigma)} = \sum n_i^{(\sigma)} \mu_i^s = \sum n_i^{(\sigma)} (\mu_i^{(\sigma)} + \sigma \bar{A}_i) = \sum n_i^{(\sigma)} \mu_i^{(\sigma)} + \sigma A \quad (7-52)$$

$$\text{将上式微分得 } dG_i^{(\sigma)} = \sum \mu_i^{(\sigma)} dn_i^{(\sigma)} + \sum n_i^{(\sigma)} d\mu_i^{(\sigma)} + A d\sigma + \sigma dA \quad (7-53)$$

在恒温恒压条件下, 界面相热力学基本方程式 (7-13) 可简化为

$$dG_i^{(\sigma)} = \sigma dA + \sum \mu_i^{(\sigma)} dn_i^{(\sigma)} \quad (7-54)$$

比较式 (7-53) 和式 (7-54), 得到

$$A d\sigma + \sum n_i^{(\sigma)} d\mu_i^{(\sigma)} = 0 \quad (7-55)$$

若两边同除以相界面积 A , 则上式可改写为

$$-d\sigma = \sum \frac{n_i^{(\sigma)}}{A} d\mu_i^{(\sigma)} = \sum \Gamma_i d\mu_i^{(\sigma)} \quad (7-56)$$

这是 Gibbs 吸附公式的原形, 实际上也是界面相的 Gibbs-Duhem 方程。达到吸附平衡时有 $\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} = \mu_i^{(\sigma)}$, 而 $\mu_i^{(\alpha)}$ 、 $\mu_i^{(\beta)}$ 是温度、压力和体相组成的函数, 因此 Gibbs 吸附公式表达了界面相浓度、界面张力与温度、压力及体相组成的关系。如果采用 Gibbs 相界面法, 以组分 1 为参考组分, 即取 $\Gamma_1 = 0$, 则式 (7-56) 变为

$$-d\sigma = \sum_{i=2} \Gamma_{i(\sigma)} d\mu_i^{(\sigma)} \quad (7-57)$$

对于二元系统, 有

$$-d\sigma = \Gamma_{2(1)} d\mu_2^{(s)} \quad (7-58)$$

在恒温条件下, 将 $\mu_2^{(s)} = \mu_2^{(g)} = \mu_2^e + RT \ln a_2^{(g)}$ 代入, 可得 $-d\sigma = \Gamma_{2(1)} RT d \ln a_2^{(g)}$, 或

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln a_2^{(g)}} \right)_T \quad (7-59)$$

如果可以用浓度代替活度, 则

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{1}{RT} \left(\frac{d\sigma}{d \ln c_2^{(g)}} \right)_T = - \frac{c_2^{(g)}}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc_2^{(g)}} \right)_T \quad (7-60)$$

式 (7-59) 和式 (7-60) 称为 Gibbs 吸附公式。由公式可知, 只要在恒温条件下, 测定界面张力 σ 随体相浓度的变化数据, 就可以求得界面吸附量 $\Gamma_{2(1)}$ 。Gibbs 公式表明, 若界面张力随溶液体相浓度升高而降低, $(\partial\sigma/\partial c)_T < 0$, 吸附量为正值, 这是溶质为表面活性物质的情况。此时溶质在界面的浓度大于体相浓度。若界面张力随体相浓度增加而升高, $(\partial\sigma/\partial c)_T > 0$, 吸附量为负值, 这是溶质为非表面活性物质的情况。此时溶质在界面浓度小于体相浓度。

Gibbs 吸附公式在推导时未作特别限制, 因此除适用气液界面外, 对气固、液固、液液等界面原则上也可使用。

例题 7-4 18°C 时酪酸水溶液的界面张力与溶液浓度 c 的关系式为

$$\sigma_0 - \sigma = 29.8 \times 10^{-3} \lg(1 + 19.64c) \text{ (N} \cdot \text{m}^{-1}\text{)}$$

其中, σ_0 是纯水的界面张力。试用 Gibbs 吸附公式计算 (1) $c = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时酪酸的界面吸附量 $\Gamma_{2(1)}$; (2) 当 c 无限增加时的极限吸附量 Γ_m 。

解: 据已知条件有

$$\left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T = - \frac{29.8 \times 10^{-3} \times 19.64}{2.303 (1 + 19.64c)} = - \frac{254.13 \times 10^{-3}}{1 + 19.64c}$$

(1)

$$\begin{aligned} \Gamma_{2(1)} &= - \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{254.13 \times 10^{-3} c}{RT (1 + 19.64c)} \\ &= \frac{254.13 \times 10^{-3} \times 0.01}{8.314 \times (273.15 + 18) \times (1 + 19.64 \times 0.01)} \\ &= 8.78 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \end{aligned}$$

(2) 当 $c \rightarrow \infty$ 时

$$\Gamma_m = \frac{254.13 \times 10^{-3}}{19.64 RT} = \frac{254.13 \times 10^{-3}}{19.64 \times 8.34 \times 291.15} = 5.35 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$$

3. 吸附等温线

在一定温度下, 将溶液界面的吸附量对系统的浓度 (或分压) 作图, 所得曲线称为吸附等温线。一般非电解质表面活性物质在溶液界面的吸附等温线都具有图 7-3 所示的形式。

如果用数学式描述吸附量与体相浓度(或分压)关系,则得到吸附等温线公式。将 Gibbs 吸附公式与式(7-20)或式(7-21)结合分别得

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{k}{RT}c \quad (7-61)$$

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{\sigma_0 b}{RT} \cdot \frac{c}{c+a} \quad (7-62)$$

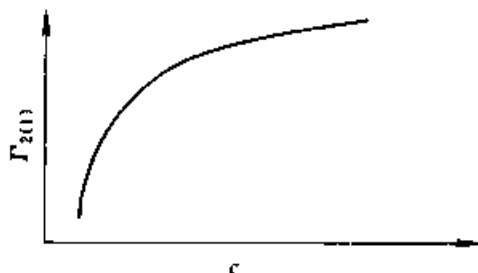


图 7-3 吸附等温线示意图

溶液浓度很低时,界面吸附量与体相浓度成线性关系,可用式(7-61)表示。当浓度稍大时,界面吸附量随浓度的变化关系偏离线性,需用式(7-62)表示。在式(7-62)中,当 $c \ll a$, 即浓度很小时,令 $k = -\sigma_0 b/a$, 可还原为式(7-61); 若浓度很大, $c \gg a$, 则式(7-62)变为

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{\sigma_0 b}{RT} = \Gamma_{m,2} \quad (7-63)$$

表明吸附量趋向一极限值,这一极限吸附量 Γ_m 称为饱和吸附量。

上述公式虽能描述吸附等温线的形状特性,但毕竟是经验公式,应用中有一定的局限性。

4. 溶液界面吸附层状态方程

在一容器的两侧分别注入纯溶剂和含表面活性物质的溶液,中间用可移动的浮片将溶剂界面与溶液界面隔开。由于溶液界面张力 σ 小于纯溶剂的界面张力 σ_0 , 因此浮片必然受到从溶液指向纯溶剂的压力。单位长度上这种二维空间的压力称为界面压或铺展压:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad (7-64)$$

它的单位与界面张力相同。

对于非常稀的溶液,由式(7-20)可知界面压与溶液浓度成正比,即

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = -kc$$

上式对浓度微分得 $d\sigma/dc = k = -\pi/c$, 将此关系代入 Gibbs 吸附公式得

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{\pi}{RT} \quad \text{或} \quad \pi = \Gamma RT \quad (7-65)$$

Γ 是单位界面上吸附的溶质的量,设 A_m 为 1mol 吸附分子所占的界面面积,则式(7-65)可改写为

$$\pi A_m = RT \quad (7-66)$$

此式与理想气体状态方程 $pV = RT$ 相似,只是界面压 π 代替了气体压力 p , 摩尔界面面积 A_m 代替了气体摩尔体积 V 。这说明,稀溶液中溶质在界面层的运动状态和理想气体类似,不同之处仅在于理想气体分子运动于三维空间,而界面层分子运动于二维平面。因此式(7-66)叫做二维理想气体状态方程。

进一步研究发现, 不仅稀溶液中, 界面层分子运动状态和理想气体相似, 而且浓溶液的界面状态与实际气体也有相似之处。以 $\pi A_m/RT$ 对 π 作图, 曲线随着 π 增大先下降, 经过一个最低点, 然后上升, 类似气体压缩因子图, 这是系统非理想性的表现。二维空间气体理论认为产生非理想性的原因是吸附分子占有面积并且相互之间存在相互作用。考虑到这两个因素, 浓溶液界面状态方程可近似表达为

$$\pi(A_m - A_0) = aRT \quad (7-67)$$

式中, A_0 是 1mol 吸附分子所占界面的极限面积, 称为协面积, 它包括分子本身的截面积和由于分子间斥力使其他分子不能进入的区域。 a 是与吸附分子侧向引力有关的常数。

Gibbs 吸附公式与希施柯夫斯基经验式 (7-21) 结合也可以导出一般条件下界面层的状态方程

$$\pi = -RT\Gamma_m \ln(1 - \Gamma/\Gamma_m) \quad (7-68)$$

实验证明, 对于不溶于溶剂而在界面形成不溶物单分子膜, 式 (7-66) 及式 (7-68) 仍可适用。这对研究一些复杂的有机化合物, 如蛋白质、甾醇等的结构有一定意义。

例题 7-5 将某种水不溶性蛋白质在水面扩展时, 在低浓度下生成单分子不溶膜。若在 25°C 时, 向 200cm² 水面上加 1.5×10^{-7} g 蛋白质, 界面张力下降 0.02mN·m⁻¹。求此蛋白质的分子量。

解: 因浓度很稀, 可用式 (7-66) 计算

$$\pi A_m = RT \text{ 或 } \pi A/n^{(s)} = \pi AM/m = RT$$

式中, A 为界面面积, M 为蛋白质的摩尔质量, m 为界面总吸附质量。代入已知数据得

$$M = \frac{mRT}{\pi A} = \frac{1.5 \times 10^{-7} \times 8.314 \times 298}{0.02 \times 10^{-3} \times 200 \times 10^{-4}} = 929 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

即该蛋白质的分子量为 929。

7.1.5 气固界面吸附

1. 气固吸附曲线

气固界面的重要特性是固体对气体的吸附作用。气固界面上的分子或原子受到的力是不平衡的, 因此也存在界面张力和界面吉氏函数。任何界面都有自发降低界面能的倾向, 固体界面因界面上分子或原子不能自由移动而难以收缩, 只能通过吸附作用来降低界面能, 这是固体界面产生吸附作用的根本原因。气固界面吸附可分为物理吸附和化学吸附两种类型。物理吸附是分子间力 (van der Waals 力) 作用结果, 它相当于气体分子在固体表面上凝聚。化学吸附实质上是一种化学反应, 它是发生多相催化反应的前提。

气固吸附曲线主要反映固体吸附气体时, 吸附量与温度、压力的关系。在一定温度下, 改变气体压力测定该压力下的平衡吸附量, 作 Γ - p 曲线, 此曲线称为吸附等温线。同理, 压力恒定下吸附量随温度的变化曲线称为吸附等压线; 吸附量恒定下, 压力随温度的变化曲线称为吸附等量线。实际上使用最多的是吸附等温线。

气固吸附等温线常见的有五种基本类型, 见图 7-4。图中纵坐标是吸附量, 用单位质量吸附剂上吸附气体体积 (标准状态) Γ 表示; 横坐标是相对压力 p/p_0 , p_0 是吸附温度下气体的饱和蒸汽压, p 是吸附平衡时气体的压力。

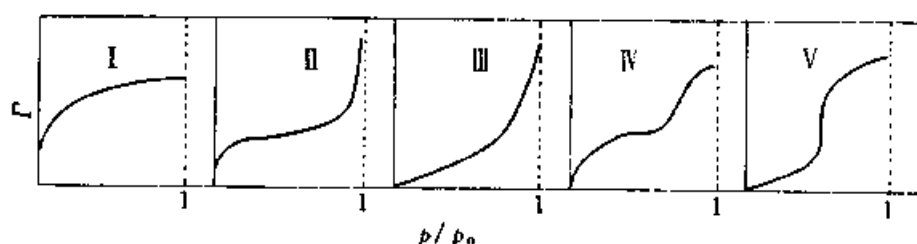


图 7-4 气固吸附等温线的基本类型

图中第 I 类等温线表示单分子层吸附, 达到一定相对压力后, 吸附量趋于饱和。对于微孔吸附剂意味着将微孔填满。等温线 II、III 表示非孔或大孔经吸附剂上的吸附。反映多层吸附或毛细孔凝结, 吸附量可认为不受限制。等温线 IV、V 表示孔性吸附剂 (不是微孔或不全是微孔) 上的吸附, 吸附层受孔大小限制。当相对压力趋向 1 时, 吸附量近似等于将各种孔填满所需吸附质的量。从吸附等温线可了解吸附剂和吸附气体之间相互作用强弱、吸附剂表面性质以及孔大小, 形状和孔径分布等信息。

2. 气固吸附等温方程

由于吸附等温线的复杂形状和多种形式, 至今还没有一个简单的定量理论能根据吸附剂和吸附质的有关物理化学常数来预测吸附等温线。但是依照一定的物理模型, 结合有限的实验数据, 可以较好地计算纯气体和混合气体的吸附量, 以及计算吸附平衡时界面相的组成。

目前流行的物理吸附模型有四类。第一类理论从动力学出发, 主要考虑吸附分子在气相与吸附层之间的交换过程。并且假定吸附分子固定在吸附位上, 平行于界面的横向相互作用可以忽略, 垂直相互作用依然存在, 因此吸附可以是单层或多层。第二类理论从热力学立场出发, 主要考虑吸附引起的界面能降低, 并认为吸附分子间的横向吸引力起主要作用, 从而建立起单位界面吸附量与平衡压力的关系。第三类理论着眼于固体表面的势能场, 认为气相分子一旦落入此势能场中即被吸附。第四类理论是对孔性固体而言的毛细凝结理论。吸附气体在毛细孔内形成液体且液面呈凹形, 由于凹液面上的

毛细凝结作用而使气体分子继续凝聚。下面就从热力学途径推导吸附等温式作进一步讨论。

被吸附的气体可看作是固体表面上的二维吸附膜，若吸附膜服从二维理想气体方程 $\pi A_m = RT$ ，则在恒温条件下微分上式得

$$A_m d\pi = -RT d\ln A_m \quad (7-69)$$

根据界面压定义 $\pi = \sigma_0 - \sigma$ ，Gibbs 吸附公式可表示为

$$d\pi = -d\sigma = RT\Gamma d\ln a^{(s)} = RT\Gamma d\ln f^{(s)}/p^0 \quad (7-70)$$

式中， $f^{(s)}$ 是体相逸度， p^0 为标准态时的压力。考虑到 $A_m = 1/\Gamma$ ， $\theta = \Gamma/\Gamma_m$ 联立式 (7-69) 和式 (7-70) 得 $d\ln \theta = d\ln (f^{(s)}/p^0)$ ，并积分得 $\theta = kf^{(s)}$ ，或

$$f^{(s)} = H^{(s)}\theta \quad (7-71)$$

如果压力很低， $f^{(s)} = p$ ，则有 $\theta = kp$ ，或

$$p = H^{(s)}\theta \quad (7-72)$$

式 (7-71) 和式 (7-72) 是气体吸附的亨利定律或 Henry 吸附等温式。 $H^{(s)} = 1/k$ 是界面相的 Henry 常数。各种吸附等温式在压力或浓度趋于零时，都应符合 Henry 定律。

大多数情况下，吸附气体不能看作二维理想气体，而应作为实际气体处理，即符合式 (7-67)， $\pi(A_m - A_0) = aRT$ ，该方程中包含吸附分子真实占有面积和侧向引力作用的两项校正因素。现分别讨论考虑其中一项的情况。

若忽略侧向引力作用，即 $a=1$ 。二维真实气体方程简化为 $\pi(A_m - A_0) = RT$ ，结合 Gibbs 吸附公式，用上述相同的方法可推导得

$$kp = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad (7-73)$$

此式称 Volmer 吸附等温式。当 θ 很小时， $\exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = 1$ ，代入上式即得 Langmuir 单分子吸附层等温方程， $\theta = \frac{kp}{1+kp}$ 。

若忽略吸附分子吸附协面积，即 $A_0=0$ 。二维气体方程简化为 $\pi A_m = aRT$ ，求微分并结合 Gibbs 吸附公式得， $-a d\ln A_m = d\ln p$ ，积分得 $-\ln A_m = \frac{1}{a} \ln p + k'$ 。因为 $\Gamma = 1/A_m$ ，由此可得 Freundlich 等温式， $\Gamma = kp^{1/a}$ 。

除上述二维状态方程外，还可采用其他 van der Waals 型、virial 型二维状态方程推导相应的吸附等温式。现将其中典型的方程归纳列于表 7-2。

3. 混合气体的气固吸附平衡

混合气体在固体表面吸附时，吸附量和界面相组成不仅与温度、压力有关，而且随气相组成的变化而改变。混合气体的气固吸附平衡的计算类似汽液平衡计算，以下简要介绍界面状态方程法。

表 7-2 界面状态方程及相应吸附等温式

气膜类型	界面状态方程	性 质	等 温 式
理想流动	$\pi A_m = RT$	二维理想气体	$kp = \theta$
非理想流动	$\pi A_m = aRT$	二维非理想气体	$kp = \theta^a$
	$\pi(A_m - A_0) = RT$	二维非理想气体, 分子占有一定面积	$kp = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$
	$\left(\pi + \frac{a}{A_m^2}\right)(A_m - A_0) = RT$	二维 vdW 型非理想气体, 分子间有引力, 分子占一定面积	$kp = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{2a\theta}{A_0 RT}\right)$
理想定位	$\pi = \frac{RT}{A_0} \ln \frac{A_m}{A_m - A_0}$	均匀表面, 分子占一定面积, 分子间无相互作用	$kp = \frac{\theta}{1-\theta}$
非理想定位	$\pi = \frac{RT}{A_0} \ln \frac{A_m}{A_m - A_0} - \frac{Z\phi A_0}{2A_m^2}$	均匀表面, 分子占一定面积, 分子间有相互作用, Z 是吸附位的紧邻数, ϕ 是分子侧面相互作用能	$kp = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{Z\phi\theta}{RT}\right)$
凝聚态	$\pi = b - cA_m$	B 和 c 为经验常数	$\ln p = c - \frac{B}{\theta^2}$

气固吸附达到平衡时, 界面相逸度与体相逸度相等: $\hat{f}_i^{(s)} = \hat{f}_i^{(g)}$ 。据逸度定义可知, 界面相 i 组分的逸度

$$\mu_i^{(s)} = \mu_i^0(g) + RT \ln(\hat{f}_i^{(s)} / p^0) \quad (7-74)$$

上式定义的逸度, 不便直接使用二维界面状态方程计算, 因此 Hoory 和 Prausnitz 按下式定义了 i 组分的二维界面逸度

$$\mu_i^{(s)} = \mu_{H,i}^{0(s)} + RT \ln(\hat{f}_{H,i}^{(s)} / \pi^0) \quad (7-75)$$

式中取服从 Henry 定律的界面为标准态, π^0 和 $\mu_{H,i}^{0(s)}$ 分别为标准态下的界面压和 i 组分的化学位, $\hat{f}_{H,i}^{(s)}$ 为二维界面逸度, 其物理意义是有效的界面压。

因为 $\theta_i = \Gamma_i / \Gamma_{m,i}$, 对纯物质 $\Gamma_i = \Gamma = 1 / A_m$, 并且对应 Henry 定律的界面状态方程为 $\pi A_m = RT$, 因此据式 (7-71) $\hat{f}_i^{(s)} = H_i^{(s)} \theta_i$, 可得到对应于标准状态的体相逸度

$$\hat{f}_i^{0(s)} = H_i^{(s)} \Gamma_i / \Gamma_{m,i} = H_i^{(s)} \pi^0 / \Gamma_{m,i} RT \quad (7-76)$$

以及相应的标准状态下界面相的化学位

$$\mu_{H,i}^{0(s)} = \mu_i^0(g) + RT \ln(\hat{f}_i^{0(s)} / p^0) = \mu_i^0(g) + RT \ln(H_i^{(s)} \pi^0 / p^0 \Gamma_{m,i} RT) \quad (7-77)$$

将上式代入式 (7-75) 得

$$\mu_i^{(s)} = \mu_i^0(g) + RT \ln(H_i^{(s)} \hat{f}_{H,i}^{(s)} / p^0 \Gamma_{m,i} RT) \quad (7-78)$$

与式 (7-74) 比较可得出常规逸度与二维界面逸度之间的关系

$$\hat{f}_i^{(s)} = \hat{f}_{H,i}^{(s)} H_i^{(s)} / \Gamma_{m,i} RT \quad (7-79)$$

因此, 吸附平衡关系式为

$$\hat{f}_i^{(a)} = \hat{f}_i^{(g)} = \hat{f}_{H,i}^{(g)} H_i^{(a)} / \Gamma_{m,i} RT \quad (7-80)$$

该式可用来作混合气吸附平衡计算。上式中的 $\hat{f}_{H,i}^{(g)}$ 可模仿第3章混合物中组分逸度计算方法, 通过下面的关系式来计算

$$RT \ln \frac{f_{H,i}^{(g)}}{\pi x_i^{(g)}} = \int_A \left[\left(\frac{\partial \pi}{\partial n_i^{(g)}} \right)_{T, A, (n) \neq i} - \frac{RT}{A} \right] dA - RT \ln \frac{\pi A}{RT} \quad (7-81)$$

式中, A 指固体吸附剂的总表面积。如果采用 van der Waals 型界面状态方程

$$(\pi + a/A_m^2)(A_m - b) = RT \quad (7-82)$$

以及混合规则

$$a = \sum \sum x_i^{(g)} x_j^{(g)} a_{ij} \quad a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0.5} \text{ 和 } b = \sum x_i^{(g)} b_i$$

则由式 (7-81) 得

$$\ln \hat{f}_{H,i}^{(g)} = \ln \frac{x_i^{(g)} RT}{A_m - b} + \frac{b_i}{A_m - b} - \frac{2 \sum_j a_{ij} x_j^{(g)}}{A_m RT} \quad (7-83)$$

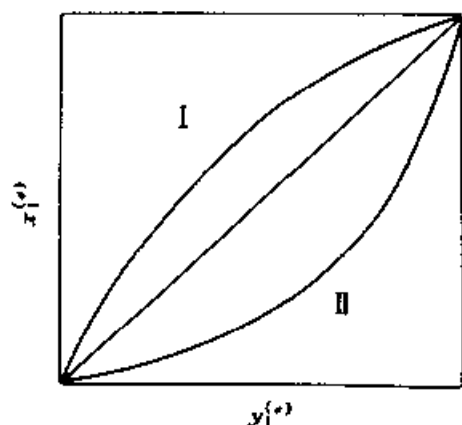


图 7-5 乙烯(1)-乙炔(2)体系吸附平衡关系
I—活性炭; II—硅胶

对于二组分系统, 将式 (7-83) 代入式 (7-80) 可写出两个方程。在给定 T 、 p 和体相组成 $x_i^{(g)}$ 的条件下, 解方程组得 A_m 和 $x_i^{(a)}$ 。进而求得总吸附量 $n^{(a)} = A/A_m$, 以及每一组分的吸附量 $n_i^{(a)} = n^{(a)} x_i^{(a)}$ 或单位面积吸附量 $\Gamma_i = n_i^{(a)} / A$ 。并可作出类似汽液平衡的 x - y 图 (x 为界面相组成, y 为气相组成)。图 7-5 是乙烯(1)-乙炔(2)二组分混合气体在 25°C , 1atm 下分别在活性炭和硅胶上的吸附平衡关系。

该图清晰地反映出吸附剂的选择性。活性炭有利于吸附乙烯, 而硅胶则能较好吸附乙炔。

在上述计算中, $\Gamma_{m,i}$ 为纯气体单分子层饱和吸附量, 需独立测定。将与界面状态方程 (7-82) 相应的吸附等温式重排得 (参见表 7-2)

$$\ln p - \ln \frac{\theta}{1-\theta} - \frac{\theta}{1-\theta} = -\ln k - \frac{2a}{bRT} \theta$$

然后利用纯气体吸附实验数据将 $\ln p - \ln[\theta/(1-\theta)] - \theta/(1-\theta)$ 对 θ 作图得一直线, 据直线的斜率和截距求得 k_i 和 a_i/b_i 值, $H_i^{(a)} = \frac{1}{k_i}$, 再结合吸附分子的协面积数据可进一步求得 a_i 和 b_i 。

7.2 电解质溶液热力学基础

7.2.1 引言

在自然界许多重要现象，从地质运动中矿物的沉积和结晶，到生命过程中细胞的新陈代谢；从大海对人类慷慨的赠与，到酸雨对环境的严重危害，无一不与电解质溶液密切相关。在工业领域中，许多生产工艺涉及电解质溶液，如萃取和精馏操作中的盐析、盐溶效应；天然气和燃料气中酸性气体的吸收脱除；生物活性物质的膜分离等等都需要电解质溶液相平衡的知识。电解质溶液中除了溶剂分子、未离解的溶质分子，还存在离解产生的带电荷的正负离子。虽然溶液整体仍呈电中性，但由于离子之间、离子与分子之间的相互作用，使溶液的非理想性质更为明显。

一般系统通常取温度、压力和组成（以摩尔分数表示）作为描述系统热力学性质的变量。电解质溶液系统则采用温度、渗透压和各种化学物质的浓度作为变量。并且以不同的标度表示溶液的浓度。特别在稀溶液中，经常采用的标度是质量摩尔浓度 m ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)，即单位质量溶剂中的溶质的摩尔数。另外，非电解质溶液中常采用偏摩尔吉氏函数，而电解质系统中人们更习惯采用化学位和活度的概念。

非电解质系统的活度系数关联式不能简单地推广用于电解质溶液。各种电解质溶液理论为建立新的电解质溶液活度系数模型提供了基础。这些模型中包含了普通系统所没有的静电力的贡献。

电解质溶液相平衡计算，需要同时考虑相平衡关系式、液相电解质离解反应的化学平衡式以及反应方程的化学计量系数限制式（质量衡算式）和溶液电中性限制式。与一般系统相比，计算的工作量和复杂性明显增加，所需的物性数据也要多得多。

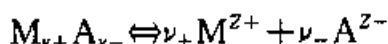
针对电解质溶液的特点，本节首先介绍各种浓度标度下的平均离子活度系数、渗透系数等基本概念。接着介绍电解质溶液理论及由理论建立的热力学模型。最后安排的内容是电解质溶液的盐效应，汽液平衡和生物活性物质的双水相分离。这些内容介绍较简单，仅作为深入学习的入门知识。

7.2.2 电解质溶液热力学

1. 电解质溶液的活度和活度系数

一般认为，在溶液中完全离解的溶质是强电解质，部分离解的是弱电解质。但严格地说前者形成的电解质溶液实际上并不存在，因为电解质离解是一个可逆过程，达到离解平衡时，溶液中除了溶剂分子、正负离子外，必然还存在未离解的电解质分子。由于溶液中各种离子之间的相互作用，电解质溶液显著偏离理想溶液，描述其热力学性质，需要采用活度概念。

(1) 平均离子活度 设电解质的化学式是 $M_{\nu+}A_{\nu-}$, 则它的离解过程如下



式中, ν_+ 、 ν_- 为一个电解质分子离解为正、负离子的个数。 Z_+ 、 Z_- 为正负离子价数。将式 (4-72) 代入式 (4-79) 得对称归一化的活度系数表达式 $\bar{G}_i(T, p, \{x\}) = G_i^\circ(T, p) + R \ln \gamma_i x_i$ 。定义活度 $a_i = \gamma_i x_i$ 并由式 (4-32) 知 $\bar{G}_i = \mu_i$ 。由此可得正负离子的化学位表达式为

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln a_+ \text{ 和 } \mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln a_-$$

μ_+° 、 μ_-° 为正负离子的标准态化学位, a_+ 、 a_- 为正负离子的活度。对称归一化一般应用于溶剂组分。

若把系统看成电解质“分子”的溶液, 则整个电解质的化学位表示为

$$\mu_{MA} = \mu_{MA}^\circ + RT \ln a_{MA} \quad (7-84)$$

当电解质的离解度很大, 实际离解接近完全时, 可认为上述两种对电解质化学位的描述是等价的, 即

$$\mu_{MA} = \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$$

将 μ_+ 、 μ_- 表达式代入得

$$\mu_{MA} = (\nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ) + RT \ln a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}$$

与式 (7-84) 比较得

$$\begin{aligned} \mu_{MA}^\circ &= \nu_+ \mu_+^\circ + \nu_- \mu_-^\circ \\ a_{MA} &= a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-} \end{aligned} \quad (7-85)$$

从上式看, 溶液中电解质的活度可用各离子的活度来表示。但由于电中性原理, 不可能存在只含有正离子或只含有负离子的溶液, 因此无法用实验测出单个离子的活度。电解质溶液的热力学性质都是正、负离子贡献的平均结果, 而不是哪一种离子单独作出的贡献, 合理的方法是引入平均离子活度来表示正、负离子的平均贡献, 其定义为

$$a_\pm^\nu = a_+^{\nu_+} \cdot a_-^{\nu_-} \quad (7-86)$$

式中, $\nu = \nu_+ + \nu_-$ 。此式与式 (7-85) 比较可得

$$a_{MA} = a_\pm^\nu$$

这样, 电解质的化学位, 可由平均离子活度来表达, 而平均离子活度是可通过实验测定的。

(2) 平均离子活度系数 溶液组成一般用摩尔分数 x 表达。但是水溶液组成习惯用体积摩尔浓度 c 或质量摩尔浓度 m 来表达, 而以水为溶剂的电解质溶液是最常见的。因此以三种不同组成标度表示的溶液化学位为

$$\begin{aligned}
 \mu_i &= \mu_{i,x}^0 + RT \ln a_{i,x} = \mu_{i,x}^0 + RT \ln \gamma_{i,x} x_i \\
 &= \mu_{i,c}^0 + RT \ln a_{i,c} = \mu_{i,c}^0 + RT \ln \gamma_{i,c} c_i / c_i^0 \\
 &= \mu_{i,m}^0 + RT \ln a_{i,m} = \mu_{i,m}^0 + RT \ln \gamma_{i,m} m_i / m_i^0
 \end{aligned} \quad (7-87)$$

式中, μ_i^0 是标准状态下的化学位, 这个标准态可以任意选择。关于溶剂, 一般选择系统温度、压力下的纯溶剂作为标准态。

关于溶质, 不能选纯溶质, 因为它往往是固体。因此需选择一个虚拟的理想溶液作为电解质的标准态。这个虚拟的理想溶液应满足在系统温度、压力下, i 组分浓度为单位浓度时, 有 $\gamma_i = 1$, 即 $\ln a_i = 0$, 此时的化学位即为标准态化学位 $\mu_i = \mu_i^0$, 对三种不同组成标度, 单位浓度分别是 $x_i = 1$, $c_i = c_i^0$, $m_i = m_i^0$ 。显然有较高的溶质浓度而又满足活度系数 $\gamma_i = 1$ 的溶液在实际上是不存在的, 故称其为虚拟的理想溶液。真实溶液, 当浓度无限稀时才有 $\gamma_i = 1$, 具有与标准状态时相同的性质。但是把无限稀溶液的状态看作标准状态是一个错误的概念。因为浓度趋向零时, $\ln a_i$ 一项的值趋向 $-\infty$, 因此溶质的化学位 μ_i 也趋向 $-\infty$ 而不是等于 μ_i^0 。

以质量摩尔浓度为例, 正、负离子的活度和活度系数的关系为 $a_{+,m} = \gamma_{+,m} m_+$ 和 $a_{-,m} = \gamma_{-,m} m_-$, 因此, 有 $a_{\pm}^{\nu} = a_{+,m}^{\nu_+} a_{-,m}^{\nu_-} = (\gamma_{+,m} m_+)^{\nu_+} (\gamma_{-,m} m_-)^{\nu_-}$ 。若定义平衡离子活度系数为

$$\gamma_{\pm,m} = (\gamma_{+,m}^{\nu_+} \gamma_{-,m}^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (7-88)$$

和离子的平均质量摩尔浓度为

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (7-89)$$

则有

$$a_{\pm,m} = \gamma_{\pm,m} m_{\pm}$$

因为 $m_+ = \nu_+ m_{MA}$, $m_- = \nu_- m_{MA}$, 所以

$$a_{\pm,m} = \gamma_{\pm,m} m_{MA} (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (7-90)$$

同理, 可以写出以 x 和 c 为标度的平均离子活度和平均离子活度系数

$$a_{\pm,x} = \gamma_{\pm,x} \cdot x_{\pm} = (\gamma_{+,x}^{\nu_+} \gamma_{-,x}^{\nu_-})^{1/\nu} (x_+^{\nu_+} x_-^{\nu_-})^{1/\nu} = \gamma_{\pm,x} \cdot x_{MA} (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (7-91)$$

$$a_{\pm,c} = \gamma_{\pm,c} \cdot c_{\pm} = (\gamma_{+,c}^{\nu_+} \gamma_{-,c}^{\nu_-})^{1/\nu} (c_+^{\nu_+} c_-^{\nu_-})^{1/\nu} = \gamma_{\pm,c} \cdot c_{MA} (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} \quad (7-92)$$

上述诸式中 x_{MA} , m_{MA} , c_{MA} 分别是溶质作为整体在溶液中的摩尔分数、质量摩尔浓度和体积摩尔浓度。

(3) 不同组成标度的活度系数的相互关系 对于状态确定的溶液, 溶剂和溶质的化学位不受选用的何种组成标度的影响。但活度和活度系数不仅取决于标准状态的选择, 还与组成标度的选择有关。

在溶质不缔合的二元混合物中, 有如下关系

$$x_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$$

$$m_2 = n_2/n_1 M_1$$

$$c_2 = n_2/V_1 = n_2 \rho / (n_1 M_1 + n_2 M_2)$$

式中, n_1 、 n_2 是溶剂、溶质摩尔数; M_1 、 M_2 是溶剂、溶质分子量; ρ 是溶液密度; V_1 是溶液总体积。由以上关系可得

$$x_2 = c_2 M_1 / [\rho + c_2 (M_1 - M_2)] \quad (7-93)$$

$$x_2 = m_2 M_1 / (1 + m_2 M_1) \quad (7-94)$$

$$c_2 = m_2 \rho / (1 + m_2 M_2) \quad (7-95)$$

以及 $x_2 = c_2 V = m_2 n_1 M_1 V / V_1$, 其中 V 为溶液的摩尔体积。当无限稀释时, 有 $x_2 = c_2 V_1 = m_2 M_1$, V_1 是纯溶剂摩尔体积。因标准状态是具有无限稀释性质的虚拟态, 将 $x_2 = 1$ 代入, 可得 $c_2^0 = 1/V_1 = \rho_1/M_1$, $m_2^0 = 1/M_1$, ρ_1 是纯溶剂密度。由式 (7-87) 知, $\gamma_{2,x} x_2 = \gamma_{2,c} c_2 / c_2^0 = \gamma_{2,m} m_2 / m_2^0$, 并分别代入式 (7-93)~式 (7-95) 得

$$\gamma_{2,x} = \gamma_{2,c} c_2 / c_2^0 \cdot x_2 = \gamma_{2,c} [\rho + c_2 (M_2 - M_1)] / \rho_1 \quad (7-96)$$

$$\gamma_{2,x} = \gamma_{2,m} m_2 / m_2^0 \cdot x_2 = \gamma_{2,m} (1 + m_2 M_1) \quad (7-97)$$

$$\gamma_{2,c} = \gamma_{2,m} m_2 c_2^0 / m_2^0 \cdot c_2 = \gamma_{2,m} \rho_1 (1 + m_2 M_1) / \rho \quad (7-98)$$

浓度标度 m 不随温度压力变化, 在温度压力需要变化的场合使用方便; 使用浓度标度 c 主要是因为实际工作中体积容易测量; 在理论推导和计算时, 则往往采用浓度标度 x 。以上关系式表达了这三种浓度标度的活度系数之间的相互关系, 它们同样可用于电解质溶液三种平均离子活度系数间的换算。

例题 7-6 已知 20°C 时 CaCl_2 水溶液的质量摩尔浓度 $m_2 = 0.01$, 活度系数 $\gamma_{\pm,m} = 0.725$ 试计算 m_{\pm} 和 a_{\pm} 。

解: $\text{CaCl}_2 \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

$$\nu_+ = 1, \nu_- = 2, \nu = 3$$

$$m_{\pm} = m_2 (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} = 0.01 (1^1 \cdot 2^2)^{1/3} = 0.0159$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm,m} m_{\pm} = 0.725 \times 0.0159 = 0.01153$$

(4) 电解质部分离解时的活度系数 以上介绍了假设电解质完全离解条件下的平均离子活度系数 γ_{\pm} , 它们表示了没有未离解分子存在时离子的平均性质, 通常称为化学计量平均离子活度系数。实际上, 无论强电解质还是弱电解质都不能完全离解。此时离子的活度系数称为真实的平均离子活度系数, 记作 γ'_{\pm} , 它与化学计量平均离子活度系数是不同的。

电解质部分离解的情况可看作完全离解后部分正、负离子形成缔合物的情况。缔合物可以是电解质分子、离子对、中间离子 (如 CaCl^+) 或络离子 (如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$)。设溶质分子式为 $\text{M}_{\nu_+}\text{A}_{\nu_-}$, 缔合物化学式为 $\text{M}_{\alpha+}\text{A}_{\alpha-}$ 。以质量摩尔浓度表示, 如果 $\nu_+ m_2$ 个正离子中有 $(1-\alpha)\nu_+ m_2$ 个正离子与负离子形

成缔合物,那么消耗的负离子数为 $(1-\alpha)\nu_+m_2n_-/n_+$,剩下的正、负自由离子数为 $m'_+ = \alpha\nu_+m_2$ 和 $m'_- = \nu_-m_2 - (1-\alpha)\nu_+m_2n_-/n_+$, 并且

$$m'_\pm = \{(\nu_+\alpha)^{\nu_+} [\nu_- - (1-\alpha)\nu_+n_-/n_+]^{\nu_-}\}^{1/\nu} m_2 \quad (7-99)$$

其中, α 是溶质的离解度。

对正、负离子来说,不论用哪种方法处理,只要在相同状态下,其平均离子活度都相等: $a'_{\pm,m} = a_{\pm,m}$ 。因此,按式(7-87)的活度系数定义有

$$\gamma'_{\pm,m}(m'_\pm/m^0) = \gamma_{\pm,m}(m_\pm/m^0)$$

将式(7-99)和 $m_\pm = (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu} m_2$ 代入即可得

$$\gamma_{\pm,m} = \{\alpha^{\nu_+} [1 - (1-\alpha)\nu_+n_-/\nu_-n_+]^{\nu_-}\}^{1/\nu} \gamma'_{\pm,m} \quad (7-100)$$

上式表明了真实的平均离子活度系数和化学计量平均离子活度系数之间的关系,是一普遍适用的公式。如果缔合分子就是溶质分子,则有 $n_+ = \nu_+$, $n_- = \nu_-$, 式(7-100)化简为

$$\gamma_{\pm,m} = \alpha \gamma'_{\pm,m} \quad (7-101)$$

对 2:1 价电解质 MA_2 , 如果缔合物是 MA^+ , 如 $CaCl^+$, $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 2$, $n_+ = 1$, $n_- = 1$, 则普适公式可简化为

$$\gamma_{\pm,m} = \left[\frac{\alpha}{4} (1+\alpha)^2 \right]^{1/3} \gamma'_{\pm,m} \quad (7-102)$$

对 1:2 价电解质 M_2A , 缔合物是 MA^- , 如 KSO_4^- , 式(7-100)可简化为

$$\gamma_{\pm,m} = [\alpha^2 (2\alpha - 1)]^{1/3} \gamma'_{\pm,m} \quad (7-103)$$

依同样的方法可推得其他价的电解质部分离解的活度系数 $\gamma'_{\pm,m}$ 。

2. 渗透系数

电解质稀溶液中存在大量溶剂,因此其活度系数与 1 很接近,不能显著地反映出真实溶液与理想溶液的偏离程度。例如 25°C 下质量摩尔浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的硫酸水溶液,离子平均活度系数 $\gamma_{\pm,m} = 0.183$, 而水的活度系数 $\gamma_w = 1.005$ 。为了较灵敏地衡量溶剂离开理想溶液的偏差,需要引入渗透系数的概念。

电解质 MA 溶解于溶剂并完全离解。以质量摩尔浓度为标度的渗透系数用 ϕ 表示,其定义为

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s = \mu_s^0 + RT \phi \ln a_{s,m}^{\text{is}} \quad (7-104)$$

式中的 ϕ 和 $a_{s,m}^{\text{is}}$ (溶剂的理想溶液活度)与浓度标度选择有关,与溶剂活度 a_s 无关。如果 1 个电解质 MA 分子离解出 ν 个离子,那么 $\ln a_{s,m}^{\text{is}} = -M_s \nu m_{MA}$, 因此

$$\phi = \ln a_s / \ln a_{s,m}^{\text{is}} = -\ln a_s / (M_s \nu m_{MA}) \quad (7-105)$$

以摩尔分数为标度的渗透系数用 g 表示,其定义为

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln a_s = \mu_s^0 + RT g \ln a_{s,\pm} = \mu_s^0 + RT g \ln (\gamma_s x_s)_{\pm} = \mu_s^0 + RT g \ln x_s \quad (7-106)$$

当 $x_s \rightarrow 1$ 时, $g \rightarrow 1$, 由上式得

$$g = \ln a_s / \ln a_{s,\pm} = \ln a_s / \ln x_s \quad (7-107)$$

根据电解质完全离解的假设, 有 $x_s + \nu x_{MA} = 1$, 因此

$$x_s = 1 - \nu x_{MA} = 1 - \nu \cdot \frac{n_2}{n_s + \nu n_{MA}} = 1 - \nu \cdot \frac{m_{MA}}{1/M_s + \nu m_{MA}} = \frac{1}{1 + M_s \nu m_{MA}}$$

代入式 (7-107), 并与式 (7-105) 结合得到两种渗透系数的关系

$$\phi = -g \frac{\ln x_s}{M_s \nu m_{MA}} \quad (7-108)$$

因稀溶液, νm_{MA} 很小, 将 $-\ln x_s = \ln(1 + M_s \nu m_{MA})$ 展开

$$-\ln x_s = M_s \nu m_{MA} - \frac{1}{2} (M_s \nu m_{MA})^2 + \frac{1}{3} (M_s \nu m_{MA})^3 \dots$$

代入式 (7-108) 得到

$$\phi = g \left[1 - \frac{1}{2} (M_s \nu m_{MA})^2 + \frac{1}{3} (M_s \nu m_{MA})^3 \dots \right] \quad (7-109)$$

当 νm_{MA} 足够小, 上式右边第二项以后均可忽略, 则 ϕ 和 g 有相同的值。

用渗透系数表示电解质溶液中溶剂的非理想性就敏感多了。如前面提及的 25°C 下 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的硫酸水溶液, 其 $\phi = 0.668, g = 0.686$ 。

平均离子活度系数是针对溶质的, 渗透系数是针对溶剂的, 它们之间可通过 Gibbs-Duhem 方程联系起来。

等温等压下二元系统的 Gibbs-Duhem 方程是 $x_s \text{d} \ln a_s + x_{MA} \text{d} \ln a_{MA} = 0$ 。因为 $x_{MA}/x_s = M_s m$, $a_{MA} = a_{\pm}^{\nu}$, $m_{\pm} = m (\nu_+^{\nu} \nu_-^{\nu})^{1/\nu}$, 因此

$$\text{d} \ln a_s = -M_s m \text{d} \ln a_s = -M_s \nu m \text{d} \ln a_{\pm} = -M_s \nu m \text{d} \ln (\gamma_{\pm, m} m)_{\pm} = -M_s \nu m \text{d} \ln (\gamma_{\pm, m} m)$$

结合式 (7-105) 得

$$\text{d} \ln \gamma_{\pm, m} = \text{d} \phi + \frac{(\phi - 1)}{m} \text{d} m \quad (7-110)$$

在非常稀的溶液中, 当 $m \rightarrow 0$ 时, $\gamma_{\pm, m} = 1, \phi = 1$ 。以此为下限式 (7-110) 积分得

$$\ln \gamma_{\pm, m} = \phi - 1 + \int_0^m \frac{\phi - 1}{m} \text{d} m \quad (7-111)$$

若知道了 ϕ 与 m 的关系, 就可以由式 (7-111) 计算 $\gamma_{\pm, m}$ 。式 (7-110) 还可改写为 $\text{d}[m(\phi - 1)] = m \text{d} \ln \gamma_{\pm, m}$, 经积分得

$$\phi = 1 + \frac{1}{m} \int_0^m m \text{d} \ln \gamma_{\pm, m} \quad (7-112)$$

通过此式, 也可由 $\gamma_{\pm, m}$ 的数据来计算 ϕ 。

3. 超额性质

超额函数是真实溶液的热力学性质与理想溶液的热力学性质的差值, 也是溶液非理想程度的衡量尺度。因此超额函数与渗透系数 ϕ 、平均离子活度系数 γ_{\pm} 之间必然存在一定的联系。

对于二元电解质溶液系统, 若单位质量的溶剂中含电解质 n_2 摩尔, 且全部离解; 则在等温、等压条件下该溶液的吉氏函数为

$$G_t = n_s \mu_s + n_{MA} \mu_{MA}$$

式中, n_s 是单位质量溶剂的摩尔数。电解质化学位用式 (7-84) ~ 式 (7-86) 和式 (7-90) 代入, 溶剂的化学位用式 (7-104) 代入, 上式可写成

$$G_t = n_s (\mu_s^0 - RT \nu m M_s \phi) + n_{MA} \mu_{MA, m}^0 + \nu n_{MA} RT \{ \ln \gamma_{\pm, m} + \ln [m (\nu_+^+ \nu_-^-)^{1/\nu}] \}$$

对理想溶液, $\gamma_{\pm, m} = \phi = 1$, 故溶液的总吉氏函数为

$$G_t^s = n_s (\mu_s^0 - RT \nu m M_s) + n_{MA} \mu_{MA, m}^0 + \nu n_{MA} RT \ln [m (\nu_+^+ \nu_-^-)^{1/\nu}]$$

因此, 溶液的总超额吉氏函数为

$$G_t^E = G_t - G_t^s = n_s RT \nu m M_s (1 - \phi) + \nu n_{MA} RT \ln \gamma_{\pm, m} \quad (7-113)$$

以质量摩尔浓度为组成标度, 上述电解质溶液即有 $n_s = 1/M_s$, $n_{MA} = m$, 式 (7-113) 变为

$$G_t^E / RT = \nu m (\ln \gamma_{\pm, m} + 1 - \phi) \quad (7-114)$$

此外, 由式 (7-113) 可得 $RT \ln \gamma_s = \left(\frac{\partial G_t^E}{\partial n_s} \right)_{p, T, \{n\} \neq s} = RT \nu m M_s (1 - \phi)$, 或

$$\phi - 1 = \frac{1}{\nu m M_s RT} \left(\frac{\partial G_t^E}{\partial n_s} \right)_{p, T, \{n\} \neq s} \quad (7-115)$$

和 $RT \ln \gamma_{MA} = \left(\frac{\partial G_t^E}{\partial n_{MA}} \right)_{p, T, \{n\} \neq MA} = RT \nu \ln \gamma_{\pm, m}$, 或

$$\ln \gamma_{\pm, m} = \frac{1}{\nu RT} \left(\frac{\partial G_t^E}{\partial n_2} \right)_{T, p, \{n\} \neq MA} \quad (7-116)$$

式 (7-114)、式 (7-115) 将溶液的超额吉氏函数和活度系数 γ 、渗透系数 ϕ 联系起来, 是计算电解质溶液热力学性质的重要公式。上述公式中的 ν 是电解质离解产生的总离子个数。

运用热力学方法, 还可以用活度系数和渗透系数来表示其他超额函数。由 Gibbs-Helmholtz 关系式可得电解质溶液的超额焓

$$H_t^E = -T^2 \left(\frac{\partial G_t^E / T}{\partial T} \right) = \nu m RT^2 \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_{p, m} - \left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T} \right)_{p, m} \right] \quad (7-117)$$

并可进一步得到其他性质, 如 $S^E = (H^E - G^E)/T$ 等。

7.2.3 电解质溶液模型简介

1. Debye-Hückel 极限公式

Debye 和 Hückel 于 1923 提出的强电解质离子互吸理论能够定量描述稀溶液的许多平衡性质（活度系数、渗透压等）和传递性质（如电导、粘度等）。该理论的基本假设是：

- (1) 电解质完全电离并且没有离子缔合；
- (2) 离子为带电荷的质点，相互之间只有库仑力起作用；
- (3) 溶剂为有定介电常数的连续介质；在稀溶液中，溶液介电常数与溶剂介电常数的差别可忽略。

离子互吸理论认为，在溶液中由于正负离子间的吸引，任一离子周围出现带异种电荷的离子的概率远大于带同种电荷的离子，使离子分布不均匀而形成离子氛。即每一个正离子周围有一个带负电的球形离子氛；每一个负离子周围有一个带正电的球形离子氛；每个中心离子同时又是另一个异性离子的离子氛的成员。根据这种构象，离子间的静电作用可归结为中心离子与离子氛之间的作用。

由离子互吸理论可推导得到 Debye-Hückel 极限公式

$$\ln \gamma_{\pm, m} = -A_{\gamma} Z_{\pm}^2 I^{1/2} \quad (7-118)$$

式中， $A_{\gamma} = \frac{N_A^2}{8\pi} (2\rho_1)^{1/2} \left(\frac{e^2}{\epsilon RT} \right)^{3/2}$ ； Z_{\pm} 为离子带的电荷数； I 为质量摩尔浓度定义的离子强度， $I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2$ 。

将上式代入平均离子活度系数定义式 (7-88)，并结合电中性条件，可得

$$\ln \gamma_{\pm, m} = -A_{\gamma} |Z_{+} Z_{-}| I^{1/2} \quad (7-119)$$

溶液浓度很稀时 ($I \leq 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)，极限公式与实验数据有很好的—致性。但随着浓度增大，极限公式将产生越来越大的偏差。这是因为：在高浓度时，离子本身的大小不能忽略；离子间除库仑力外，其他静电力的相互作用增加；由于离子溶剂化，溶剂的电容率变得不连续。这就使得原有的假设不再成立。

在较浓的溶液中，若把离子看作具有一定半径的球体，该正负离子可接近的极限距离为 a ，则推导过程略加修正可得

$$\ln \gamma_{\pm, m} = \frac{-A_{\gamma} |Z_{+} Z_{-}| I^{1/2}}{1 + B_{\gamma} a I^{1/2}} \quad (7-120)$$

式中， a 反映了离子的大小。实际使用时， a 常作为可调参数。为简化起见，令 $B_{\gamma} a = 1$ ，上式就成了极限公式的半径修正式

$$\ln \gamma_{\pm, m} = \frac{-A_{\gamma} |Z_{+} Z_{-}| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \quad (7-121)$$

该式可用于离子强度直到 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的电解质水溶液，如果在上式加上一个线性的浓度项 bI

$$\ln \gamma_{\pm, m} = \frac{-A_\gamma |Z_+ Z_-| I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} + bI \quad (7-122)$$

则公式适用的浓度范围可达 $I = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 式中 b 为经验常数。表 7-3 给出了 NaCl 水溶液平均离子活度系数的实验值, 极限公式及修正式的计算值。对于 1-1 价电解质, 离子强度和质量摩尔浓度是相同的。

表 7-3 25°C 下 NaCl 水溶液平均离子活度系数

m $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$-\ln \gamma_{\pm}^m$			
	实验值	式 (7-122)	式 (7-123b)	式 (7-124) $b = 0.37 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
0.001	0.0356	0.0367	0.0356	0.0356
0.005	0.0758	0.0834	0.0780	0.0758
0.01	0.1031	0.1176	0.1065	0.1031
0.05	0.1997	0.2627	0.2144	0.1960
0.1	0.2510	0.3710	0.2810	0.2446

由 Debye-Hückel 理论同样可推导得到电解质溶液渗透系数的表达式

$$\phi - 1 = -A_\phi |Z_+ Z_-| I^{1/2} \quad (7-123)$$

式中的常数 A_ϕ 与式 (7-119) 中常数 A_γ 的关系为 $A_\phi = \frac{1}{3} A_\gamma$ 。

2. 高浓度溶液的活度系数模型

自从 Debye-Hückel 提出离子互吸理论, 导出极限公式以来, 许多研究者为建立适合高浓度电解质溶液的模型作了大量努力。在各种假设的基础上, 提出了不少理论和简化后的实用模型。关联电解质水溶液活度系数的半经验模型大致可分为三类。

物理模型。这类模型认为离子间的物理作用, 不仅包括长程静电力, 还包括硬心斥力(导致排斥体积影响)和短程引力。其中被广泛接受的是 Pitzer 的离子相互作用模型。

局部组成模型。这类模型是物理模型的一种特殊情况。离子间的短程引力不是表示为溶液主体组成的函数, 而是表示为局部组成的函数。

化学模型。该类模型把电解质溶液的非理想性归结为由于离子、分子间的化学反应, 在溶液中形成半稳定粒子, 特别是溶剂化离子。Robinson 和 Stokes 的溶剂化模型是其中典型的代表。

(1) Pitzer 模型 Pitzer 从统计力学原理出发, 提出用包含静电项在内的 virial 多项式来表示电解质平均离子活度系数。

设一溶液含 $w_s \text{ kg}$ 溶剂和 m_i, m_j, \dots 摩尔的 i, j, \dots 种电解质。Pitzer 给出了这种的系统的超额吉氏函数表达式

$$\frac{G_i^E}{RTw_s} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \Lambda_{ijk} + \cdots \quad (7-124)$$

函数 $f(I)$ 是与离子强度、温度和溶剂性质有关的函数；它反映了长程静电力的影响，内含了 Debye-Hückel 极限定律。 $\lambda_{ij}(I)$ 反映粒子 i 和 j 之间的短程相互作用；它对离子强度的依赖性使得 virial 多项式很快收敛。 Λ_{ijk} 是三个粒子间的相互作用，只有当浓度很高时才需要考虑，它们与离子强度的依赖关系可以忽略。

Pitzer 假定 λ 和 Λ 是矩阵对称的，即 $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$, $\Lambda_{ijk} = \Lambda_{jki} = \Lambda_{kij} = \cdots$ 。

将式 (7-124) 分别代入式 (7-115) 和式 (7-116)，可以得到活度系数和渗透系数的表达式。对于含单个电解质的二元系统，其表达式为

$$\ln \gamma_{\pm, m} = |Z_+ Z_-| f^r + m \left(\frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu} \right) B_{MA}^r + m^2 \left[\frac{2(\nu_+ \nu_-)^{3/2}}{\nu} \right] C_{MA}^r \quad (7-125)$$

$$\phi - 1 = |Z_+ Z_-| f^s + m \left(\frac{2\nu_+ \nu_-}{\nu} \right) B_{MA}^s + m^2 \left[\frac{2(\nu_+ \nu_-)^{3/2}}{\nu} \right] C_{MA}^s \quad (7-126)$$

Pitzer 通过对 1-1 价，2-1 价，3-1 价和 4-1 价电解质溶液实验数据的系统分析，得到了计算 f , B_{MA} , C_{MA} 的简化公式。它们对各类电解质溶液有最佳的一致性。

$$f^r = -A_\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) \right]$$

$$B_{MA}^r = 2\beta_{MA}^{(0)} + \frac{\beta_{MA}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha I^{1/2} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp(1 - \alpha I^{1/2}) \right]$$

$$C_{MA}^r = \frac{3}{2} C_{MA}^s$$

$$f^s = -A_\phi \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}}$$

$$B_{MA}^s = \beta_{MA}^{(0)} + \beta_{MA}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2})$$

$$C_{MA}^s = \frac{3}{(\nu_+ \nu_-)^{1/2}} (\nu_+ \Lambda_{MMA} + \nu_- \Lambda_{MAA})$$

A_ϕ 是渗透系数中的 Debye-Hückel 常数。25°C 时，水的 $A_\phi = 0.392 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{1/2}$ 。以上各式中 $b = 1.2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{1/2}$ 是从实验数据得到的常数。对于除了 2-2 价以外的大多数电解质， α 也是一个常数， $\alpha = 2.0$ 。

$\beta^{(0)}$ 、 $\beta^{(1)}$ 和 C^s 是可调的二元参数，对每一种电解质来说是不相同的。通常采用最小二乘法拟合室温下电解质水溶液的活度系数和渗透系数的实验数据来获得这些二元参数。参数 C^s 在浓度低时不需要，只在浓度高于 $2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时才是重要的。

虽然 Pitzer 提出的最终方程是半经验的，但不妨碍它在实际应用中获得

成功。Pitzer 模型已经应用于许多电解质水溶液,其中包括混合电解质的水溶液。对于混合电解质, Pitzer 在式 (7-124) 的第二、第三项分别增加一个相互作用参数 θ_{ij} 和 ϕ_{ijk} , 它们可从含共同离子的混合电解质水溶液的实验数中得到。然而, 在多组分电解质溶液中, 对 G^E 的贡献主要来自单个电解质的参数, 混合物参数 θ_{ij} 、 ϕ_{ijk} 的影响很小。

Pitzer 模型的一个重要特点是所有的模型参数可以通过实验测定单个电解质和含共同离子的双盐溶液的性质来确定。对于更复杂的混合物, 不需要新的模型参数。因此, 根据模型参数和单个盐的溶度积数据, Pitzer 模型还可用来预测混合盐固体在水中的溶解度。

(2) Stokes 和 Robinson 的离子水化模型 电解质分子之所以在溶剂中离解, 是由于其离子与溶剂质点之间的相互作用; 相互作用的结果最终导致溶剂化离子的形成。这一过程称为溶剂化作用。当溶剂是水时, 则称为水化作用。

Stokes 和 Robinson 的离子水化理论认为, 溶液中部分溶剂与离子结合形成溶剂化离子, 其余的为自由溶剂分子; 电解质溶液的非理想性, 不仅依赖于离子-离子间的相互作用, 而且也与离子-溶剂间的相互作用有关; Debye-Hückel 理论只涉及溶剂化离子, 因而理论计算与实验结果存在偏差。

假设 1mol 电解质溶于 n_w 摩尔水, 并完全离解为 ν_+ 和 ν_- 摩尔的正负离子。不考虑溶剂化作用, 系统的吉氏函数为 $G_t = n_w \mu_w + \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_-$; 考虑溶剂化作用, 系统的吉氏函数为 $G_t = (n_w - h) \mu_w + \nu_+ \mu'_+ + \nu_- \mu'_-$ 。其中 h 是使 ν 摩尔溶质溶剂化的溶剂物质的量 (摩尔), 称水化数, 且 $h = h_+ + h_-$ 。 μ'_+ 和 μ'_- 为水化离子的化学位。而 μ_+ 、 μ_- 则是表观的离子化学位, 与实验所能测得的 γ_{\pm} 直接相关。两式中的 μ_w 可近似认为不变。对同一系统, 用两种不同处理方法所得 G_t 值应该相等, 即

$$n_w \mu_w + \nu_+ \mu_+ + \nu_- \mu_- = (n_w - h) \mu_w + \nu_+ \mu'_+ + \nu_- \mu'_-$$

因为

$$\mu_w = \mu_w^0 + RT \ln a_w, \mu_i = \mu_{i,x}^0 + RT \ln x_i \gamma_{i,x} \text{ 和 } \mu'_i = \mu_i^0 + RT \ln a'_i \gamma'_{i,x}$$

以及

$$x_i = \nu_i / (n_w + \nu), x'_i = \nu_i / (n_w - h + \nu)$$

代入前方程得

$$\begin{aligned} & \frac{\nu_+}{RT} (\mu_+^0 - \mu'_+{}^0) + \frac{\nu_-}{RT} (\mu_-^0 - \mu'_-{}^0) + \frac{h}{RT} \mu_w^0 + h \ln a_w + \nu \ln \gamma_{\pm,x} \\ &= \nu \ln \gamma'_{\pm,x} - \nu \ln [(n_w - h + \nu) / (n_w + \nu)] \end{aligned} \quad (7-127)$$

式中, $\nu \ln [(n_w - h + \nu) / (n_w + \nu)]$ 一项反映了电解质溶液中溶剂化离子转变为非溶剂化离子所需要的分解功。

当溶液无限稀时,溶剂活度、所有活度系数及比值 $(n_w - h + \nu)/(n_w + \nu)$ 都趋于1,式(7-127)只有在满足下述条件下才能成立

$$\frac{\nu^+}{RT}(\mu_+^0 - \mu_+^{\nu^+}) + \frac{\nu^-}{RT}(\mu_-^0 - \mu_-^{\nu^-}) + \frac{h}{RT}\mu_w^0 = 0$$

因此式(7-127)可改写为

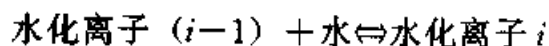
$$\ln \gamma_{\pm, \infty} = \ln \gamma'_{\pm, \infty} - \frac{h}{\nu} \ln a_w - \ln [(n_w - h + \nu)/(n_w + \nu)] \quad (7-128)$$

若将 Debye-Hückel 的结果代换 $\ln \gamma'_{\pm, \infty}$, 以式(7-105)的 ϕ 取代 a_w , 并按式(7-97)将 $\gamma_{\pm, \infty}$ 换算为 $\gamma_{\pm, m}$, 同时将 $(n_w - h + \nu)/(n_w + \nu)$ 化为 $(1 - hM_w m + M_w \nu m)/(1 + M_w \nu m)$, 则由上式得到(注:为简化起见, m_{MA} 下标已略去)

$$\ln \gamma_{\pm, m} = \frac{A|Z_+ Z_-|I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} + \phi h M_w m - \ln [1 + (\nu - h)M_w m] \quad (7-129)$$

上述离子水化模型可适用较大浓度范围的电解质水溶液。对 1-1 型电解质水溶液, 浓度可达 $5 \sim 6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 对 2-1 型电解质水溶液也可达 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。通过实验测定 $\gamma_{\pm, m}$ 和 ϕ 随浓度的变化, 可求得该模型的两个参数: 离子碰撞半径 a 和水化数 h 。

1973 年, Stokes 和 Robinson 进一步提出了逐级水化理论, 应用范围扩展到更高的浓度。逐级水化理论认为离子与溶剂(水)之间存在连续的缔合反应



其相应的平衡常数为

$$K_i = \frac{a_i}{a_{i-1} a_w}$$

式中, a 是溶剂和各类离子的活度, i 的最小值为 1, 即离子处于未水化的状态。 i 最大可能的值, 相关的物化数据表明对于 +1 价离子约为 5, 对于 +2 价离子约为 9。

逐级水化理论假设各级平衡常数可处理成 $K_1 = K$, $K_2 = kK$, \dots , $K_i = k^{i-1}K$, 这样在等温条件下模型中只有两个可调参数 k 和 K 。当 $k < 1$ 时, 随浓度增加 K 依次减小, 表明水化作用逐步减弱; 水化数 h 也相应减少, 不再是常数。这符合高浓度时, 电解质浓液中仍存在自由溶剂分子的实际情况。

离子水化理论对 Debye-Hückel 理论有所改进, 但仍以后者为基础, 不免仍受到原理论不完善造成的局限。

(3) 局部组成模型 一些半经验模型通常把电解质溶液的摩尔吉氏函数看作是两部分之和: 长程的库仑力贡献(LR)和短程力的贡献(SR), 即 $G^E = G_{LR}^E + G_{SR}^E$ 。相应的平均离子活度系数也由两部分组成, 即 $\ln \gamma_{\pm, m} = \ln \gamma_{\pm, \infty, LR} + \ln \gamma_{\pm, \infty, SR}$ 。离子之间的长程静电相互作用一般用 Debye-

Hückel 理论或其修正式表示, 各种分子、离子间的短程相互作用选择局部组成模型表示。在稀溶液中主要是长程力起作用, 在高浓度溶液中, 则以短程相互作用为主。

Chen 及同事提出的基于局部组成概念的模型中, 对于长程静电作用采用下式

$$G_{LR}^E/RT = - \left(\sum_i x_i \right) M_s^{-1/2} (4A_s I_x / b) \ln(1 + bI_x^{1/2}) \quad (7-130)$$

式中, M_s 为混合溶剂的平均相对分子质量, I_x 为各种离子的摩尔分数表达的离子强度, x_i 是各种离子的摩尔分数。由上式得离子 i 的活度系数的长程力贡献部分为

$$\ln \gamma_{i,x,LR} = -M_s^{-1/2} A_s \left[\frac{2Z_i^2}{b} \ln(1 + bI_x^{1/2}) + \frac{Z_i^2 I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + bI_x^{1/2}} \right] \quad (7-131)$$

对于短程力贡献, Chen 等人使用 NRTL 局部组成模型, 并对电解质溶液局部组成定义提出两个假设: 若溶液中有分子 s 、正离子 c 和负离子 a , 则 (A) 由于同性离子相斥, c 周围只有 s 和 a 而没有其他正离子了, a 周围只有 s 和 c 而没有其他负离子。(B) 中心溶剂分子周围正负离子分布保持电中性。因此有效局部组成 X_{ji} 为

$$X_{ji}/X_i = (X_j/X_i) \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji}), j=s, c, a \quad (7-132)$$

式中, $X_j = x_j z_j$ ($z_m = 1$)

$$\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT$$

且 $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$, $g_{ji} = g_{ij}$ 。据假设, 局部摩尔分数应满足

$$X_{cs} + X_{as} + X_{ss} = X_{sc} + X_{ac} = X_{sa} + X_{ca} = 1$$

由局部电中性得

$$X_{cs} = X_{as}$$

若进一步假设有序因子 α_{ji} 为一常数, 则短程力贡献的超额吉氏函数可表示为

$$G_{SR}^E/RT = (X_{cs} + X_{as})X_s \tau_{as,s} + (X_c X_{sc} + X_a X_{sa})\tau_{s,ca} - X_c(\tau_{s,ca} + G_{cs}\tau_{ca,s}) - X_a(\tau_{s,ca} + G_{as}\tau_{ca,s}) \quad (7-133)$$

$$\begin{aligned} \text{式中 } \tau_{ca,s} &= (g_{cs} - g_{ss})/RT = (g_{as} - g_{ss})/RT \text{ 和 } \tau_{s,ca} = (g_{sc} - g_{ac})/RT \\ &= (g_{sa} - g_{ca})/RT \end{aligned}$$

是模型中两个可调参数, 它们是反映完全离解的单电解质溶液中溶剂-盐和盐-溶剂二元对的相互作用参数。由式 (7-133) 可导出相应的活度系数的关联式。

Chen 的模型能很好地描述浓度高达 $6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的单电解质水溶液的平均离子活度系数与浓度的关系。对多元系统, 该模型只需要从相应二元系统得到的盐-溶剂对二元参数; 但对盐-盐二元对能量参数则需从盐在水中的溶解度数据或三元溶剂-盐 (1) -盐 (2) 系统的活度系数数据来估算。

类似 Chen 等人的工作, Haghtalab 和 Vera 提出的模型将改进的 NRTL 方程和 Debye-Hückel 理论结合, 仅使用二个二元可调参数, 能很好地重现从稀溶液到饱和溶液整个浓度范围的实验数据。Liu 等人用扩展的 Debye-Hückel 理论表示 G_{SR}^E 。但与其他模型不同, Liu 的模型中考虑了长程静电力对局部组成的影响。Chen 模型中包含盐-溶剂对, 而 Liu 模型是离子-溶剂对, 对于含有相同离子的所有电解质水溶液系统, 二元对参数是共同的。因此 Liu 模型用于单电解质溶液, 只需要一个可调的能量参数。Sander 等人将改进的 UNIQUAC 方程与 Debye-Hückel 理论结合, 提出扩展的 UNIQUAC 模型, 用于关联和预测 (水+溶剂) 混合物汽液平衡的盐效应。模型含有与浓度有关的离子-溶剂对参数。在处理电解质混合溶剂系统时, 该模型虽然不需要三元参数, 但需要的二元参数达到 14 个。

3. 盐溶与盐析

把盐加入饱和的非电解质溶液将显著地影响溶液的蒸气压, 进而影响气体或其他液体在非电解溶液中的溶解度。如果溶液是二个或二个以上的挥发性组分组成的混合物, 那么与溶液成平衡的气相组成也将受到加入的盐的影响。

通常气体在盐溶液中的溶解度小于纯水 (溶剂) 中的溶解度。由于加入盐而使溶解度减小的现象称为盐析作用; 反之, 使溶解度增加的现象称为盐溶作用。两种作用通称为盐效应。发生盐效应的原因是离子的水化 (溶剂化) 作用。

描述盐效应的经验公式是 Setchenov 方程。Setchenov 方程可通过以下简单的推导得到: 假设由气相和两个水溶液相组成的三相系统, 水相 I 不含盐, 即 $m_{MA}=0$, 水相 II 盐浓度为 $m_{MA}>0$; 系统的温度 T 足够低, 以致水基本不挥发, 即气相只含有溶质 i 。当达到平衡时, 对溶质 i 有 $\mu_i^G = \mu_i^I = \mu_i^{II}$, 在溶质浓度较小时, 相平衡关系可进一步写成

$$\mu_i^G = \mu_i^{G,0} + RT \ln m_i^I = \mu_i^{G,0} + RT \ln m_i^{II} \quad (7-134)$$

若不存在化学反应, 溶质溶于含盐溶剂和无盐溶剂的标准吉氏函数变化的差值可表示为盐浓度的幂级数, 即

$$\mu_i^{G,0} - \mu_i^{G,II} = RT(k_{MA}m_{MA} + k'_{MA}m_{MA}^2 + k''_{MA}m_{MA}^3 + \cdots) \quad (7-135)$$

式中, $k_{MA}, k'_{MA}, k''_{MA} \cdots$ 是盐的特征常数。在盐浓度很稀的条件下, 忽略级数中的高次项, 由上两式可得到如下的近似式, 即为 Setchenov 方程

$$\ln(m_i^{II}/m_i^I) = k_{MA}m_{MA} \quad (7-136)$$

式中, m_i^I 和 m_i^{II} 分别是以质量摩尔浓度为单位的溶质在无盐溶剂 (水) 和盐水溶液中的溶解度。 k_{MA} 是盐效应参数, 也称 Setchenov 常数。 m_{MA} 是盐在水溶液中的浓度。严格地说, 只有当盐的浓度无限稀时, k_{MA} 才与 m_{MA} 无关, 因此

式 (7-136) 是一个有限止条件的关系式。当高的盐浓度时, 需保留 Setchenov 级数中较高幂次的项。Setchenov 常数 k_{MA} 是正值时, 随着盐浓度增加, 溶质溶解度减小, 即为盐析过程; k_{MA} 是负值时, 随着盐浓度增加, 溶质溶解度增加, 即为盐溶过程。表 7-4 列出了 25 °C 时一些常见的气体在电解质水溶液中的 Setchenov 常数。表中数据表明 Setchenov 常数是和盐与溶质 (气体) 的种类、系统的温度密切相关的。

表 7-4 25 °C 时一些常见气体的 Setchenov 常数

盐	气 体	$k_{MA}/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	盐	气 体	$k_{MA}/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$
NaCl	H ₂	0.220	KCl	SO ₂	-0.051
	N ₂	0.309	(CH ₃) ₄ NBr	CH ₄	-0.039
	CH ₄	0.319		C ₂ H ₆	-0.092
	C ₂ H ₄	0.399		C ₄ H ₁₀	-0.170
KCl	O ₂	0.298			

从静电作用理论、内压力理论、定标粒子理论、简化的微扰理论等盐效应溶液理论可得到估算或预测 k_{MA} 的经验模型, 目前最常用的是 Schumpe 模型

$$k_{MA} = 0.5 \sum_i H_i \nu_i Z_i^2 \quad (7-137)$$

式中, H_i 为离子参数。通过实验测定某种指定气体在不同浓度的电解质溶液中的溶解度数据, 若气体在纯溶剂中的溶解度是已知的, 则可由式 (7-136) 计算 Setchenov 常数 k_{MA} , 进而由式 (7-137) 得到组成该电解质的各种离子的离子参数 H_i 。反过来若已知一组离子参数和气体在纯溶剂中的溶解度数据, 由式 (7-137) 和式 (7-136) 可估算和预测常数 k_{MA} 及电解质溶液的盐效应。

Lang 所做关于氧气在 25 种氨基酸、缩氨酸、蛋白质的铵盐、钠盐和盐酸盐水溶液中溶解度的研究工作表明, Setchenov 方程和 Schumpe 模型还可以用于含有可离解有机化合物的水溶液。预测有机溶质对氧气溶解度的盐效应作用在医学、环保、生物化工等领域是十分有用的。

盐效应的另一个作用是能够极大地改变与溶液成平衡的挥发性组分的气相组成。Furter 及同事们用 Setchenov 型方程描述盐效应对汽液平衡的影响。对组成 (无盐) 一定的二元混合溶剂的单盐溶液, Furter 方程是

$$\ln \frac{\alpha}{\alpha^0} = k'_{MA} x_{MA} \quad (7-138)$$

式中, α 和 α^0 分别是有盐和无盐时的相对挥发度 [定义是: $\alpha = \frac{y_1/x_1}{(1-y_1)/(1-x_1)}$]; k'_{MA} 是盐效应参数, 该参数直至中等盐浓度, 仍保持常数;

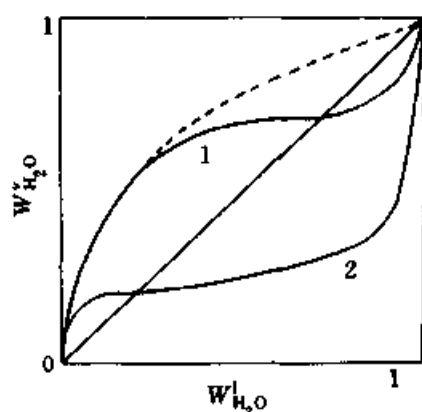


图 7-6 乙酸-水系统的汽液平衡相图

虚线—无盐；

实线 1— BaCl_2 饱和溶液 ($m=1.8\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)；实线 2— CaCl_2 饱和溶液 ($m=7.5\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

x_{MA} 是盐在液相的摩尔分数。图 7-6 是 0.1013MPa 下，乙酸-水系统的汽液平衡相图，坐标 $W_{\text{H}_2\text{O}}$ 为无盐基的水的质量分数。图中虚线是无盐时水的气相和液相平衡组成曲线，表明水（沸点 100°C ）比乙酸（沸点 118°C ）有更大的挥发性。实线 1 是加入 BaCl_2 后的饱和溶液，当液相 $W_{\text{H}_2\text{O}}^l > 0.66$ 时，水的相对挥发度从大于 1 变成小于 1。实线 2 是乙酸-水- CaCl_2 的饱和溶液， CaCl_2 对水的相对挥发度有类似的影响。通常，盐

溶解于混合溶剂离解形成离子，离子产生的电场优先吸引极性较大的组分，从而使得气相中极性小的组分增多了。由此可见，盐效应能够影响平衡的气相组成、恒沸点和二个液相组分的互溶度。萃取精馏就是利用这个原理来分离相对挥发度接近或有恒沸点的混合物。

7.2.4 挥发性电解质水溶液的相平衡

来自化工厂的废气和发电厂的烟道气中常常含有氨、硫化氢、二氧化碳、二氧化硫等物质。为了减少环境污染，需要用某些有机物的水溶液来吸收这些气体。有关的吸收工艺及设备、设计涉及到这类挥发性弱电解质水溶液汽液平衡的知识。

挥发性电解质在水溶液中以离子和未离解的分子形式存在；在气相，常温常压条件下仅以分子形式存在。弱电解质水溶液汽液平衡计算需要同时解三类方程。

1. 相平衡准则

由式 (5-1) 得

$$\hat{f}_w^v = \hat{f}_w^l \text{ 和 } \hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l$$

式中，下标 w 指的是水，i 指的是以分子形式存在的各电解质组分。由式 (5-15) 和式 (5-14) 可知，关于水的相平衡关系式可具体写成

$$\hat{\phi}_w^v y_w p = a_w \hat{\phi}_w^l \exp \left[\frac{V_w^l (p - p_w^s)}{RT} \right] \quad (7-139)$$

对于电解质组分 i，在其浓度较低时，平衡组成主要取决于亨利常数 H_i 和未离解分子的质量摩尔浓度。在高浓度时，相平衡关系还必须包括活度系数，同时亨利常数也与温度及所有溶质的浓度有关。电解质相平衡只需考虑分子形式的电解质，以下标 M 表示，其相平衡关系式可具体写为

$$\hat{\phi}_{MA,M}^V y_{MA,M} p = \gamma_{MA,M,m} m_{MA,M} H_{MA,M} \quad (7-140)$$

式中, $y_{MA,M} p$ 是分子形式的电解质的气相分压; $\gamma_{MA,M,m}$ 是以质量摩尔浓度为标度的活度系数; $H_{MA,M}$ 是分子形式的溶质的亨利常数; $m_{MA,M}$ 是未离解电解质的质量摩尔浓度, 显然它受到电解质在液相的离解平衡的影响。

2. 化学平衡方程

对于发生 $MA \rightleftharpoons \nu_+ M^{z+} + \nu_- M^{z-}$ 离解平衡的电解质系统, 未离解电解质摩尔浓度与离子浓度的化学平衡关系式为

$$K = \frac{m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}}{m_{MA,M}} \cdot \frac{\gamma_{\pm,m}^{\nu_+ + \nu_-}}{\gamma_{MA,M,m}} \quad (7-141)$$

式中, $\gamma_{\pm,m}$ 是由式 (7-88) 定义的平均离子活度系数, K 是化学平衡常数。

3. 质量衡算方程

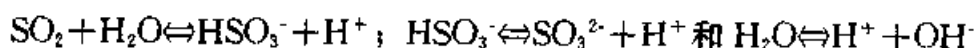
根据离解反应前后, 参与反应的原子种类和数量保持不变的准则, 可建立电解质在液相的质量衡算关系式

$$m_{MA} = m_{MA,M} + \sum_i m_{MR_i} \text{ 和 } m_{MA} = m_{MA,M} + \sum_j m_{RA_j} \quad (7-142)$$

式中, $\sum_i m_{MR_i}$ 表示对含 M 原子(或原子团)的各类离子浓度求和, $\sum_j m_{RA_j}$ 表示对含 A 原子(或原子团)的各类离子浓度求和。式 (7-142) 分别反映对 M 或 A 原子(或原子团)的衡算。

此外, 根据液相主体电中性原则可得 $\sum_i Z_i m_i = 0$, 其中, m_i 是各类离子的浓度, Z_i 是 i 离子的电荷数。

下面以二氧化硫水溶液为例, 介绍挥发性电解质汽液平衡计算过程。二氧化硫水溶液中存在如下的离解反应



相应的化学平衡方程为

$$K_1 = \frac{m_{H^+} m_{HSO_3^-}}{m_{SO_2,M} a_w} \cdot \frac{\gamma_{H^+,m} \gamma_{HSO_3^-,m}}{\gamma_{SO_2,M,m}}$$

$$K_2 = \frac{m_{H^+} m_{SO_3^{2-}}}{m_{HSO_3^-}} \cdot \frac{\gamma_{H^+,m} \gamma_{SO_3^{2-},m}}{\gamma_{HSO_3^-,m}}$$

$$K_3 = \frac{m_{H^+} m_{OH^-}}{a_w} \cdot \gamma_{H^+,m} \gamma_{OH^-,m}$$

对反应前后硫原子衡算得

$$m_{SO_2} = m_{SO_2,M} + m_{HSO_3^-} + m_{SO_3^{2-}}$$

溶液中存在的电中性限制条件为

$$m_{H^+} = m_{HSO_3^-} + 2m_{SO_3^{2-}} + m_{OH^-}$$

分子物质的相平衡关系式有两个

$$\hat{\phi}_w y_w p = a_w p_w^s \hat{\phi}_w^s \exp \left[\frac{V_w (p - p_w^s)}{RT} \right]$$

$$\hat{\phi}_{\text{SO}_2, \text{M}} y_{\text{SO}_2, \text{M}} p = \gamma_{\text{SO}_2, \text{M}} m_{\text{SO}_2, \text{M}} H_{\text{SO}_2, \text{M}}$$

若作泡点计算, 则在已知温度和液相 SO_2 表观浓度 m_{SO_2} 后, 可由上述七个方程解得七个未知数: 压力 p 、气相 SO_2 平衡组成 $y_{\text{SO}_2, \text{M}}$ 和液相中各物质的实际浓度 $m_{\text{HSO}_3^-}$ 、 $m_{\text{SO}_3^{2-}}$ 、 $m_{\text{SO}_2, \text{M}}$ 、 m_{H^+} 及 m_{OH^-} 。具体求解过程参见 5.5。

在相平衡计算中, 气相逸度系数 $\hat{\phi}_{\text{SO}_2, \text{M}}$ 、 $\hat{\phi}_w$ 和 $\hat{\phi}_w^s$ 可由合适的状态方程计算; 亨利常数 $H_{\text{SO}_2, \text{M}}$ 由回归相应的二元数据得到; 化学平衡常数 K_1 、 K_2 、 K_3 由独立的热力学方法估算或由实验测定; 水的活度 a_w 和各离子的活度系数由 7.2.3 中介绍的电解质溶液模型计算, 并可视具体情况作必要的简化。此外还需要水的饱和蒸汽压 p_w^s 和液相摩尔体积 V_w 数据。如果压力的影响不能忽略, 还需提供 SO_2 无限稀溶液的偏摩尔体积数据 $\bar{V}_{\text{SO}_2}^\infty$ 。

在很稀的溶液中, 所有活度系数可取作 1, 而亨利常数 H 和化学平衡常数 K 是重要的参数。在较高浓度的溶液中, 活度系数的重要作用不能忽视。

气相	NH_3	SO_2	H_2O
	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$
液相	NH_3	SO_2	H_2O
	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$		
	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$		
	$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$		
	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$		

图 7-7 NH_3 - SO_2 - H_2O 系统的
汽液平衡和化学平衡

上述单溶质水溶液系统汽液平衡计算方法可以扩展到多溶质系统和混合溶剂系统。必要的方程参数主要通过回归二元数据得到, 在盐浓度较高时, 则需要一些三元数据。Rumpf 等人计算了 NH_3 - SO_2 - H_2O 系统的汽液平衡。如图 7-7 所示, 该系统包括三个相平衡方程、四个化学平衡方程、二个质量平衡方程和一个电荷平衡方程。计算需要四个与温度有关的化学平衡常数; 每种挥发性溶质在无限稀水溶液的亨利常数; 水的蒸气压, 摩尔体积, 介电常数; 溶质气体在液相的偏摩尔体积。所有这些数据取自可利用的实验数据。气相逸度系数由 virial 状态方程计算。液相七种物质的活度系数由 pitzer 模型计算。计算中涉及的二元参数达 56 个, 三元参数 84 个。Rumpf 作了大量合理的近似, 将可调参数的总数减至 13。其中 8 个通过回归单溶质实验数据获得, 只有 5 个参数需要由三元实验数据确定。相平衡计算结果与实验测定值符合得很好。

Silkenbaumer 及同事采用类似的方法, 关联了 CO_2 在 H_2O -AMP (2-氨基-2-甲基-1-丙醇) 混合溶液中的溶解度。在天然气净化等工艺中, 酸性气体吸收设备的设计需要这样的相平衡资料。

Silkenbaumer 及同事采用类似的方法, 关联了 CO_2 在 H_2O -AMP (2-氨基-2-甲基-1-丙醇) 混合溶液中的溶解度。在天然气净化等工艺中, 酸性气体吸收设备的设计需要这样的相平衡资料。

7.2.5 蛋白质的双水相分离

双水相萃取分离生物活性物质是近年来开发的一项重要技术。将两种水溶性聚合物,如聚乙二醇(PEG)和葡聚糖,溶于大量的水中,形成双水相系统。一个水溶液相中含有大部分的PEG和少量的葡聚糖;另一水溶液相中含有大部分的葡聚糖和少量的PEG。图7-8是该系统的相图。A、B点代表两相的平衡组成。线段AB是系线。线段AB长度大,表明两相组成的差别大,当AB长度为零时,系统就只有一个相同的相了。

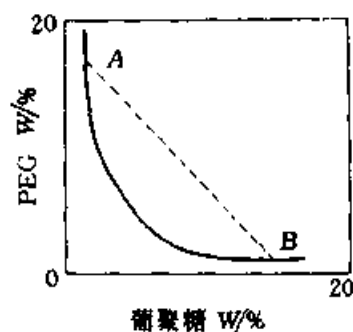


图 7-8 水-聚乙二醇-葡聚糖
双水相系统示意图

将蛋白质混合物加入这样的双水相系统中,由于每一种蛋白质在两相中有不同的分配系数,从而达到分离的效果。为了防止蛋白质变性和保持溶液的pH值,需加入少量的盐作为缓冲剂。然而这样的系统有一个十分有用的性质:改变溶液的pH值,改变加入盐的种类或离子强度可以使生物大分子在两相中的分配情况发生变化。因为两相的组成不同,盐不可能等量地分配在两相中。盐的浓度差在两相间形成电势差;像蛋白质一类的带电荷生物大分子在两相的分配将受到电势差的重大影响。另一方面,蛋白质的表面净电荷取决于溶液的pH值,当pH值变化时,也会显著改变蛋白质在两相的分配特性。此外,生物大分子在双水相的分配还取决于形成双水相的聚合物的性质。

为了关联或预测生物大分子在双水相系统的分配系数,需要建立合适的热力学模型。第一步工作是:在没有盐和生物活性物质的条件下,计算水和两个水溶液聚合物形成的液液相图(如图7-8)。当两相达平衡时,有 $\mu_1^I = \mu_1^{II}$, $\mu_2^I = \mu_2^{II}$, $\mu_3^I = \mu_3^{II}$, 其中,上标I、II表示两个水溶液相;下标1指水,2、3分别指两个水溶性聚合物。 μ_2 、 μ_3 由渗透压的virial截断式计算

$$\mu_{2,m} - \mu_{2,m}^0 = RT(\ln m_2 + b_{22}m_2 + b_{23}m_3) \quad (7-143)$$

$$\mu_{3,m} - \mu_{3,m}^0 = RT(\ln m_3 + b_{33}m_3 + b_{23}m_2) \quad (7-144)$$

式中, m_i 是溶质*i*的质量摩尔浓度, b_{ij} 是聚合物分子*i*、*j*之间相互作用的特性常数。 $\mu_{i,m}^0$ 是以 $m_i=1$ 的假想理想溶液为标准态的*i*组分化学位,水的化学位表达式可通过Gibbs-Duhem方程 $\sum_{i=1}^3 n_i d\mu_i = 0$ 得到

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RTM_1 \left(m_2 + m_3 + \frac{1}{2}b_{22}m_2^2 + \frac{1}{2}b_{33}m_3^2 + b_{23}m_2m_3 \right) \quad (7-145)$$

M_1 是水的摩尔质量;取系统温度下的纯水为标准态。式中相互作用参数 b_{ij} 与渗透压第二virial系数 B_{ij}^* 的关系如下

$$b_{ij} = 2M_i M_j B_{ij}^* \quad (7-146)$$

其中, M_i 为 i 组分摩尔质量。渗透压第二维里系数由低角度激光扫描测得(渗透压 virial 系数参见 7.3 有关内容)。

第二步考虑向双水系统加入作为第 4 组分的蛋白质。蛋白质在两相的分配系数定义为

$$K_4 = \frac{\text{相 I 中蛋白质浓度}}{\text{相 II 中蛋白质浓度}}$$

蛋白质所带电荷取决于溶液 pH 值, 因此分配系数计算应考虑到离子(盐)的存在。当所有蛋白质浓度都较小时, 其中某一蛋白质的分配系数可由下式计算

$$\ln K_4 = \ln \frac{\gamma_4^I}{\gamma_4^{II}} + \frac{FZ_4(\phi^I - \phi^{II})}{RT} \quad (7-147)$$

式中, F 是法拉第常数; ϕ 是电势; Z 是电荷数; γ 是化学活度系数, 即不考虑离子在两相中分配不均引起的静电作用时的活度系数。

活度系数由渗透压 virial 多项式计算, 除 B_{22}^* 、 B_{33}^* 、 B_{22}^* 、 B_{22}^* 和 B_{22}^* 系数通过激光扫描测定外, 蛋白质-盐, 聚合物-盐之间的相互作用参数从渗透压数据得到。

加入的盐完全离解为 ν_+ 个带 Z^+ 电荷的正离子和 ν_- 个带 Z^- 电荷的负离子, 且在两相中分配不均, 造成两相的电势差。运用拟静电势理论^① 可将电差 $\Delta\phi$ 与双水相系统的平衡性质直接联系起来。

$$\Delta\phi = \phi^I - \phi^{II} = \frac{RT}{(Z^+ - Z^-) F} \ln \left[\frac{\gamma_{-,m}^I / \gamma_{-,m}^{II}}{(\gamma_{+,m}^I / \gamma_{+,m}^{II})^{Z^+ / Z^-}} \right] \quad (7-148)$$

如果盐是 1-1 价的电解质, 则上式可简化为

$$\phi^I - \phi^{II} = \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{\gamma_{-,m}^I \gamma_{+,m}^{II}}{\gamma_{-,m}^{II} \gamma_{+,m}^I} \right] = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\gamma_{\pm,m}^I}{\gamma_{\pm,m}^{II}} \right) \quad (7-149a)$$

式中的平均离子活度系数常常用 Pitzer 的离子相互作用模型计算。考虑到盐在两相的平衡关系 $m^I \gamma_{\pm,m}^I = m^{II} \gamma_{\pm,m}^{II}$, 式 (7-149a) 还可进一步写成

$$\phi^I - \phi^{II} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{m^I}{m^{II}} \right) = \frac{RT}{F} \ln K_m \quad (7-149b)$$

其中, K_m 是盐在两相的分配系数。式 (7-149) 提供了由可测定的系统平衡性质计算电势差的方法, 然后便可由式 (7-148) 计算 K_4 。在许多情况下, 电势差很小, 或许只有几微伏, 但它对 K_4 的影响是决定性的, 比化学活度系数重要得多。

① Haynes C A, J Carson, H W Blanch, J M Prausnitz, AIChE J., 37: 1401, 1991

从式(7-149)可得到启发,改变盐的分配系数可改变生物大分子在双水相中的分配状况。图 7-9 中,曲线 1 表示了糜蛋白酶在含 PEG3500、葡聚糖 T70 的双水相系统中的分配系数与平衡系统长度的关系。系统温度 25°C , $\text{pH}=7.3$, KI 总量 $1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。向该系统加入少量 ($1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 环糊精后,溶液中的 I^{-} 离子受到有力吸附,与环糊精一起,大部分留在了富葡聚糖的水相中。盐的分配越不对称, $\Delta\phi$ 也就越大,从而使糜蛋白酶的分配系数发生很大变化。图 7-9 的曲线 2 反映的就是加入环糊精后的情况。

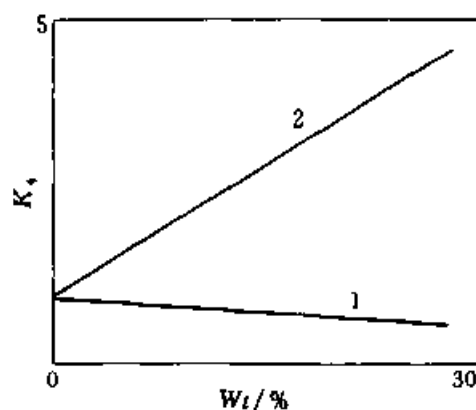


图 7-9 $\Delta\phi$ 对糜蛋白酶在 PEG3500-葡萄糖 T70-水系统中的分配系数的影响
1—无 α 环糊精; 2—有 α 环糊精

7.3 聚合物系统热力学简介

7.3.1 引言

聚合物是由数目巨大的结构单体经化学键连接而成的大分子化合物,它具有许多与小分子化合物不同的特点。

首先,由于聚合过程难以控制完全单一的条件,因此合成的聚合物是具有不同分子质量的同属分子的混合物,分子数目按分子质量大小呈一定的分布。聚合物一般不能用单一的分子量来表征,而需用统计的方法求得平均分子量。常用的平均分子量有数均分子量 \bar{M}_n 和重均分子量 \bar{M}_w 。

$$\bar{M}_n = \sum N_i M_i / \sum N_i \quad \text{和} \quad \bar{M}_w = \sum W_i M_i / \sum W_i = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$$

式中, M_i , N_i 和 W_i 分别是第 i 种分子质量、分子数量和这类分子的质量,即 $W_i = N_i M_i$ 。对于多分散的聚合物, \bar{M}_w 总是大于 \bar{M}_n ; 只有聚合物中所有分子质量相同(单分散)时,才有 $\bar{M}_w = \bar{M}_n$ 。因此 \bar{M}_w / \bar{M}_n 的比值称为分散性指数,用来衡量分子量分布的宽度。分子量的分布越宽,分散性指数就越大。平均分子量和分散性指数结合使用能更好地反映聚合物的特征。因为两个重均分子量相同的聚合物,由于它们的分子量分布不同,其物理化学性质有可能存在很大的差别。

其次,聚合物的聚集态有晶态,非晶态和液晶态等多种结构。大多数聚合物结晶倾向小,仅当聚合物呈现较高的对称性、规整性时才具有结晶能力。一般聚合物的结晶度约为 $30\% \sim 80\%$, 部分仍处于无序的非晶状态。与低分

子量化合物不同,这种半结晶态聚合物的熔点不是一个确定的值,而有一个较宽的熔融温度范围,称为熔限,典型的有 $10\sim 20^{\circ}\text{C}$ 。文献中给出的熔点温度 T_m 通常是熔限的最高温度。造成这种现象的原因是聚合物中含有非晶体和完善程度不同的晶体,其中的非晶体和不完善晶体在较低温度下熔融,而比较完善的晶体需在较高的温度下才能熔融。非结晶态高聚物随温度变化呈现三种力学状态。在温度较低时为刚性固体;温度升到一定范围后变为柔软的弹性体,并在随后的温度区间保持相对稳定的形态;温度进一步升高时,最后变成粘性的流体。前一形态转变的温度称玻璃化转变温度 T_g ,后一形态转变的温度称粘流温度 T_f 。半结晶态聚合物在它的非晶区也存在玻璃化转变,但当结晶度大于40%后,这种转变在宏观上变得不明显。很显然,不同聚集态的聚合物具有不同的机械特性,这对聚合物的加工和应用产生重要影响。

第三,聚合物分子链的几何形态有线型、树枝状或网状等结构。分子链具有内旋自由度,可随意弯曲形成许多不同的空间构型。随所处的条件不同,分子链伸展情况可以很不相同;而分子链回转半径的大小也是影响聚合物系统性质的重要因素之一。

总之,聚合物的物理化学性质取决于分子的大小和形状。而后者又受到分子之间和分子内部相互作用力的影响;受到分子结构对称性和规整性程度的影响;受到分子的排列呈非晶态还是结晶态的影响。聚合物的热力学性质在聚合物加工和应用中扮演着重要的角色。例如,通过共混可以改变均聚物的性质,得到具有指定性能的新材料,这是比合成新聚合物要省力得多的有效手段。均相或多相共混物的形成涉及到聚合物系统液液平衡和固液平衡的知识。又例如,目前大量的聚合物薄膜用作食品和药品的包装物,食品和药品的保存期的长短显然与薄膜的吸附特性和渗透特性密切相关。因此本节将针对聚合物系统的特点,依次介绍聚合物系统的热力学模型-聚合物溶液理论,聚合物溶液的性质和相行为,以及凝胶系统的热力学性质。

7.3.2 聚合物溶液理论

聚合物系统由于聚合物分子量大、分子链在空间构形复杂的特点,与小分子系统的主要差别表现为前者具有复杂的混合熵。目前大多数成功的聚合物溶液理论都采用晶格模型为基础,较好地表达了聚合物分子链可任意弯曲缔缩的特点,从而能够合理地估算聚合物系统的混合熵。这些理论可在不同程度上准确描述聚合物系统的热力学性质。

1. Flory-Huggins 理论

Flory-Huggins 理论是1942年由两人分别独立提出的,获得广泛应用,至今对聚合物科学领域有着重大影响。该理论认为:聚合物溶液中,分子排列构象与晶体一样,是晶格紧密堆砌。聚合物分子的一个链节占一个格子,若

聚合物由 r 个链节组成 (r 也可看作聚合度), 则占 r 个格子。链节占据任一格子的概率相同, 均匀分布。溶剂分子的体积与聚合物分子一个链节的体积相等, 每个溶剂分子占一个格子。从晶格模型出发可推导聚合物溶液的混合熵及其他热力学函数的表达式。

考虑由 N_1 个溶剂分子和聚合度为 r 的 N_2 个聚合物分子组成的溶液系统。据统计力学可知系统的熵与系统的微观状态数 W 有如下关系

$$S_i = k \ln W$$

式中, k 为玻尔兹曼常数。将溶剂分子和聚合物分子放入晶体格子中, 不同排列方式的总数就是该系统的微观状态数。

晶格总数 $N = N_1 + rN_2$, 第一个聚合物分子的第一个链节放入格子的放法有 N 种。与第一链节紧邻的格子数为 Z (Z 称为配位数, 与格子类型有关。平面格子 $Z=4$, 立方格子 $Z=6$, 体心立方格子 $Z=8$, 面心立方格子 $Z=12$), 则第二链节的方法为 Z , 第三链节的方法为 $(Z-1)$, 因此第一个聚合物分子总的放法为

$$W_1 = NZ(Z-1)^{r-2}$$

对于第 $j+1$ 个聚合物分子, 第一个链节可放在剩下的 $N-rj$ 个空格中的任一格子内; 第二个链节只能放在与第一链节相邻的格子内。根据链节均匀分布的假定, 相邻格子没有被早先放入的分子占据的概率为 $\left(\frac{N-rj-1}{N}\right)$, 因此第二链节的放法为 $Z\left(\frac{N-rj-1}{N}\right)$ 。与第二链节相邻的格子中, 有一个已被第一链节所占, 所以第三链节的放法为 $Z\left(\frac{N-rj-2}{N}\right)$ 。以后各链节的放法依次类推, 最终得第 $j+1$ 个聚合物分子放法总数为

$$W_{j+1} = Z(Z-1)^{r-2}(N-rj) \left(\frac{N-rj-1}{N}\right) \left(\frac{N-rj-2}{N}\right) \dots \\ \left(\frac{N-rj-r+1}{N}\right) = \left(\frac{Z(Z-1)^{r-2}}{N^{r-1}}\right) \frac{(N-rj)!}{(N-rj-r)!}$$

所有 N_2 个分子放置方法的总数则为

$$W = \frac{1}{N_2!} \cdot \frac{Z^{N_2}(Z-1)^{N_2(r-2)}}{N^{N_2(r-1)}} \cdot \frac{N!}{(N-rN_2)!} \quad (7-150)$$

式中除以 $N_2!$ 是因为 N_2 个分子是相同的, 互换位置时不产生新的放置方式。同理, 溶剂分子也都相同, 放入余下的 N_1 个空格时, 只有一种放法。因此式(7-150)所表示的 W 就是溶液总的微观状态数。假定 Z 近似等于 $(Z-1)$, 溶液的总熵值为

$$S_i = k \ln W = k \left[N_2(r-1) \ln \left(\frac{Z-1}{N} \right) + \ln N! - \ln N_2! - \ln (N-rN_2)! \right]$$

再利用 Stirling 公式, 可化简得到

$$S_i = -k \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \ln \frac{N_2}{N} - N_2(r-1) \ln \frac{Z-1}{e} \right] \quad (7-151)$$

聚合物溶液的总的混合熵 ΔS_i 是溶液的熵 S_i 与混合前聚合物解取向状态熵 S_{N_2} 和纯溶剂熵 S_{N_1} 的差值, $\Delta S_i = S_i - (S_{N_2} + S_{N_1})$

因为纯溶剂只有一个微观状态, 所以 $S_{N_1} = 0$ 。聚合物混合前要经过解取向, 解取向状态熵可由式(7-151)求得。将 $N_1 = 0, N = rN_2$, 代入式(7-151)得

$$S_{N_2} = -k \left[N_2 \ln \frac{1}{r} - N_2(r-1) \ln \frac{Z-1}{e} \right]$$

因此聚合物溶液的混合熵为

$$\Delta S_i = -k \left[N_2 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \ln \frac{rN_2}{N} \right] = -k(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \quad (7-152)$$

式中的 ϕ_1 和 ϕ_2 分别为溶剂和聚合物在溶液中的体积分数, 故 $\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + rN_2}$, $\phi_2 = \frac{N_2}{N_1 + rN_2}$ 。如果用摩尔数 n 代替分子数 N , 式(7-152)变为

$$\Delta S_i = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (7-153)$$

上式就是 Flory-Huggins 混合熵公式, 虽然从溶剂和聚合物混合过程推导得到, 但同样可用于聚合物与聚合物的混合系统。与理想溶液混合熵表达式 $\Delta S_m^{\text{id}} = -R \sum n_i \ln x_i$ 相比, 形式相同, 只是以体积分数代替了摩尔分数。

对于聚合度不同的多分散性聚合物溶液, 式(7-152)推广为

$$\Delta S_i = -k \left(N_1 \ln \phi_1 + \sum_{i=2} N_i \ln \phi_i \right)$$

式中, N_i 和 ϕ_i 分别是第 i 种聚合度的聚合物分子数及其体积分数。

由晶格模型推导聚合物溶液混合焓 ΔH 时, 略去长程相互作用, 只考虑最相邻格子间分子的相互作用能。若溶剂分子间相互作用能为 ϵ_{11} , 聚合物的分子链节间相互作用能为 ϵ_{22} , 溶剂分子与链节间作用能为 ϵ_{12} , 当形成一个溶剂分子-链节对时能量变化为 $\Delta \epsilon_{12} = \epsilon_{12} - \frac{1}{2}(\epsilon_{11} + \epsilon_{22})$ 。如果混合后溶液中有 p_{12} 个溶剂分子-链节对, 且混合时没有体积变化, 则混合前后总能量变化为 $\Delta H_i = p_{12} \Delta \epsilon_{12}$

Flory-Huggins 理论采用完全随机分布的近似处理, 得到 N_1 个溶剂分子与 N_2 个聚合物分子混合形成溶剂分子-链节对的总数为 $p_{12} = ZN\phi_1\phi_2$ 。因此聚合物溶液的总的混合焓为 $\Delta H_i = ZN\phi_1\phi_2\Delta \epsilon_{12}$, 若令 $\chi_{12} = Z\Delta \epsilon_{12}/kT$, 则

$$\Delta H_m = kT\chi_{12}N\phi_1\phi_2 = kT\chi_{12}N_1\phi_2 = RT\chi_{12}n_1\phi_2 \quad (7-154)$$

式中, χ_{12} 称为 Huggins 参数, 是一无量纲量。 $\chi_{12}kT$ 的物理意义是一个溶剂分子放在纯聚合物分子中的作用能与在纯溶剂中分子间作用能之差。

由热力函数的基本关系式 $\Delta G_i = \Delta H_i - T\Delta S_i$, 代入式 (7-153) 和式 (7-154), 可得到聚合物溶液的混合吉氏函数

$$\Delta G_i = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} n_1 \phi_2) \quad (7-155)$$

ΔG_i 在恒温恒压下对 n_i 求偏导, 可得组分的偏摩尔吉氏函数, 溶液中溶剂的偏摩尔吉氏函数为 (见式 4-32)

$$\Delta \bar{G}_1 = \left[\frac{\partial \Delta G_i}{\partial n_1} \right]_{T, p, n_2} = RT \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 \right] \quad (7-156)$$

因此溶剂的活度系数为

$$\ln \gamma_1 = \ln \left[1 - \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 \right] + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 \quad (7-157)$$

同理溶液中聚合物的偏摩尔吉氏函数为

$$\Delta \bar{G}_2 = \left[\frac{\partial \Delta G_i}{\partial n_2} \right]_{T, p, n_1} = RT \left[\ln \phi_2 + (1-r) \phi_1 + r \chi_{12} \phi_1^2 \right] \quad (7-158)$$

聚合物在溶液中的活度系数为

$$\ln \gamma_2 = \ln [1 - (1-r) \phi_1] + (1-r) \phi_1 + r \chi_{12} \phi_1^2 \quad (7-159)$$

聚合物溶液的蒸汽压一般较低, 由式 (7-156) 可合理地近似得到

$$\ln p_1 / p_0 = \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2$$

式中, p_1 和 p_0 分别是溶液和纯溶剂的蒸汽压。当聚合物分子量很大时, $1/r \approx 0$, 上式可改写成, $(\ln p_1 / p_0 - \ln \phi_1) / \phi_2 = 1 + \chi_{12} \phi_2$, 显然, 将 $(\ln p_1 / p_0 - \ln \phi_1) / \phi_2$ 对 ϕ_2 作图为一一直线, χ_{12} 为直线的斜率。因此, 由 p_0 、 p_1 和 ϕ_1 的实验数据可以得到 Huggins 参数 χ_{12} 。

Flory-Huggins 理论反映了聚合物溶液最本质的特征, 建立在该理论上的式 (7-155) ~ 式 (7-159) 已广泛用于渗透压、沉降平衡等热力学性质计算。但模型比较简单, 定量描述尚有欠缺。由晶格理论推导的 Huggins 参数 χ_{12} 在一定温度下是一个与浓度无关的常数。而实验结果表明, 多数聚合物溶液的 χ_{12} 随浓度变化, 原因就在于理论的不完善性。

2. Flory 稀溶液理论

在稀溶液中, 聚合物链节密度不连续, Flory-Huggins 理论中链节均匀分布的假设不再成立。因此, 密堆积晶格理论只适用浓溶液, 而不符合稀溶液情况。为此, Flory 在建立稀溶液理论时提出一个新的假设: 每个聚合物分子都有一个排斥体积 v , 其他的聚合物分子不能进入这一体积。对于总体积为 V , 聚合物分子数为 N_2 的稀溶液, 第一个聚合物分子可在 V 中任意放置, 而第二个聚合物分子放置的位置只能在 $V-v$ 中选择, 第 j 个则只能在 $V-(j-1)v$ 中选择。依次类推, 总的填充方式数 W 应为

$$W = C \prod_{j=1}^{N_2} [V - (j-1)v] = Cv^{N_2} \prod_{j=1}^{N_2} \left[1 - \frac{(j-1)v}{V} \right]$$

式中, C 为常数。非极性聚合物溶液, 溶解过程的热效应很小, 且可认为混合过程体积不变, 因此, 相应的混合吉氏函数为

$$\Delta G_i = -T\Delta S_i = -kT \ln W = -kT \left\{ N_2 \ln V + \sum_{j=1}^{N_2} \ln [1 - (j-1)v/V] \right\} + C'$$

对稀溶液, $(j-1)v/V \ll 1$, 将 $\ln[1 - (j-1)v/V]$ 项展开并略去高次项得

$$\begin{aligned} \Delta G_i &= -kT \left[N_2 \ln V - (v/V) \sum_{j=1}^{N_2} (j-1) \right] + C' \\ &= -kT (N_2 \ln V - N_2^2 v / 2V) + C' \end{aligned} \quad (7-160)$$

由上式可得到聚合物在稀溶液中的活度系数表达式。

Flory 认为稀溶液中, 聚合物链节密度不连续, 但“链节云”内部晶格理论仍适用, 溶剂的超额偏摩尔吉氏函数可用下式计算

$$\Delta \bar{G}_1^E = RT(\kappa_1 - \Psi_1)\phi_2^2 \quad (7-161)$$

式中, κ_1, Ψ_1 分别是焓参数和熵参数, 它们的定义是

$$\Delta \bar{H}_1^E = RT\kappa_1\phi_2^2 \quad \text{和} \quad \Delta \bar{S}_1^E = RT\Psi_1\phi_2^2$$

$\Delta \bar{H}^E, \Delta \bar{S}^E$ 分别是稀溶液中溶剂的超额偏摩尔混合焓和超额偏摩尔混合熵。对稀溶液, $\phi_2 \ll 1$, 即有

$$\ln \phi_1 = \ln(1 - \phi_2) = -\phi_2 - \frac{1}{2}\phi_2^2 - \dots$$

略去二次项后的高次项, 代入式(7-156)整理得稀溶液条件下溶剂偏摩尔吉氏函数

$$\Delta \bar{G}_1 = RT \left[-\frac{\phi_2}{r} - \left(\frac{1}{2} - \chi_2 \right) \phi_2^2 \right] \quad (7-162)$$

对于很稀的理想溶液有

$$\Delta \bar{G}_1^{\text{id}} = RT \ln x_1 \approx -RT x_2 = -RT \frac{N_2}{N_1 + N_2} \approx -RT \frac{N_2}{N_1}$$

式(7-162)右边第一项

$$-RT \frac{\phi_2}{r} = -\frac{RT}{r} \cdot \frac{rN_2}{N_1 + rN_2} = -RT \frac{N_2}{N_1 + rN_2} \approx -RT \frac{N_2}{N_1} = \Delta \bar{G}_1^{\text{id}}$$

因此右边第二项相当于溶剂的超额偏摩尔吉氏函数

$$\Delta \bar{G}_1^E = -RT \left(\frac{1}{2} - \chi_{12} \right) \phi_2^2 \quad (7-163)$$

比较式(7-161)与式(7-163)得到

$$\chi_{12} - \frac{1}{2} = \kappa_1 - \Psi_1 \quad (7-164)$$

令 $\theta = \kappa_1 T / \Psi_1$ 并与上式一起代入式(7-163)得

$$\Delta \bar{G}_1^E = RT \Psi_1 (\theta/T - 1) \phi_2^2$$

相应的稀溶液中溶剂的活度系数为

$$\ln \gamma_1 = \Psi_1 (\theta/T - 1) \phi_2^2 \quad (7-165)$$

其中, θ 是 Flory 引入的一个新参数, 称为 Flory 温度。当 $T = \theta$ 时, 溶剂超额偏摩尔吉氏函数 $\Delta \bar{G}_1^E = 0$, $\gamma_1 = 1$, 聚合物溶液与理想溶液的偏差消失, 显示出理想溶液的性质。因此 θ 是聚合物溶液的一个重要的特征温度。但需要指出, $T = \theta$ 时, 溶液的偏摩尔混合焓和偏摩尔混合熵都不是理想的, 只是两者的效应相互抵消而已, 溶液并不是真正的理想溶液。

满足 $\Delta \bar{G}_1^E = 0$ 的条件称为 θ 条件, 此条件下的溶剂为 θ 溶剂, 温度为 θ 温度。 θ 溶剂和 θ 温度是相互依存的, 对某种聚合物来说, 选定溶剂后, 可改变温度来达到 θ 条件; 确定温度后, 可改变溶剂来满足 θ 条件。由式(7-164)可知, θ 温度时, $\chi_{12} = \frac{1}{2}$; $T > \theta$ 时, $\chi_{12} < \frac{1}{2}$; $T < \theta$ 时, $\chi_{12} > \frac{1}{2}$ 。再由式(7-162)看出, $\chi_{12} < \frac{1}{2}$ 时, 溶剂的偏摩尔吉氏函数变化 $\Delta \bar{G}_1$ 值变得更加小于零, 表明聚合物自发溶解的倾向增大, 溶剂为良溶剂。 χ_{12} 比 $1/2$ 小得越多, 溶剂溶解能力越强。 $\chi_{12} > \frac{1}{2}$ 时, $\Delta \bar{G}_1$ 值增大, 聚合物一般不溶解, 溶剂为不良溶剂。因此, θ 温度是区分良溶剂与不良溶剂的界线。对同一溶剂来说, $T > \theta$ 时为良溶剂, $T < \theta$ 时为不良溶剂。对不同溶剂来说, θ 越低的溶解性能越好。这对工业生产有着实际的指导意义。

3. Prigogine-Flory-Patterson 理论

密堆积晶格理论的最大缺陷是不考虑体积变化, 因此对聚合物系统不能作精确的定量描述。尤其在较高温度, 体积变化的影响越来越大, 密堆积晶格理论基本不适用了。Flory-Patterson 理论引入自由体积的概念, 反映由于温度、压力和组成引起的体积变化, 是另一类更为精确的热力学模型。

Prigogine-Flory-Patterson 理论认为每个晶格格点具有一定的体积 v , 聚合物分子每个链节的体积为 v^* , 称为硬心体积。自由体积 v_f 由 Flory 定义为

$$v_f = \tau (v^{1/3} - v^{*1/3})$$

式中, τ 是数值因子, 在以后的推导中将被约去。链节在格子中可能发生平动、转动和振动, 它对聚合物分子排列组合方式或空间位形产生影响。如果每个链节是一个自由的分子, 它的排列组合方法应正比于自由体积 v_f 。但作为聚合物分子中的一个链节, 它的运动要受到其他链节的限制。对于一个具有 r 个链节的分子, 理论上应有 $3r$ 个自由度, 其中平动自由度即为外自由度, 它们与分子间相互作用密切相关, 对排列组合方式有显著贡献。部分转动和振动

自由度也有贡献,但由于受到邻近链节限制,其贡献不如平动自由度重要。为了准确地描述聚合物分子运动情况,Prigogine 等人引入一个有效外自由度的概念,把外转动自由度和振动自由度折算成等价的平动自由度。因此有效外自由度个数为 $3rc$, 显然 $c < 1$, c 称为 Prigogine 参数。每一个外自由度对排列组合方式数的贡献为 $\tau^{1/3} (v^{1/3} - v^*{}^{1/3})$, 它相当于分子在一维空间可以自由运动的长度。由链节数为 r_1, r_2 , 分子个数为 N_1, N_2 的两种聚合物组成的二元混合物系统,若假定混合是随机的,不受邻近分子相互作用强度的影响;混合物中所有分子有相同的硬心体积,那么该系统排列组合方式总数为

$$W = W_c [\tau(v^{1/3} - v^*{}^{1/3})^3]^{Nrc} \quad (7-166)$$

式中, W_c 是式(7-150)给出的密堆积晶格的填充方式数,称为组合因子。 \bar{r} 和 \bar{c} 是相应的纯组分参数的平均值,即

$$\begin{aligned} \bar{r} &= (r_1 N_1 + r_2 N_2) / N \\ \bar{c} &= \frac{c_1 r_1 N_1 + c_2 r_2 N_2}{\bar{r} N} = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2 \\ N &= N_1 + N_2 \end{aligned}$$

由式(7-166)可分别写出纯组分 1 和 2 排列组合方式数 W_1 和 W_2 , 进而可得到系统的混合熵

$$\begin{aligned} \Delta S_i &= k \ln W - (k \ln W_1 + k \ln W_2) \\ &= -k \left(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + 3c_1 r_1 N_1 \ln \frac{\bar{v}_1^{1/3} - 1}{\bar{v}^{1/3} - 1} + 3c_2 r_2 N_2 \ln \frac{\bar{v}_2^{1/3} - 1}{\bar{v}^{1/3} - 1} \right) \quad (7-167) \\ &= -k (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + 3(N_1 V_1^* + N_2 V_2^*) \\ &\quad \left[\frac{\phi_1 p_1^*}{T_1^*} \ln \frac{\bar{v}_1^{1/3} - 1}{\bar{v}^{1/3} - 1} + \frac{\phi_2 p_2^*}{T_2^*} \ln \frac{\bar{v}_2^{1/3} - 1}{\bar{v}^{1/3} - 1} \right]) \end{aligned}$$

式中, $\bar{v}_1 = v_1/v^*$, $\bar{v}_2 = v_2/v^*$, $\bar{v} = v/v^*$, 称为对比体积。 $V_i^* = r_i v^*$ 。

考虑系统的能量时,与密堆积晶格理论不同,每个链节对之间的作用能为 ϵ_{ij}/V 。混合后系统总的能量为 $E = -(N_{11}\epsilon_{11} + N_{22}\epsilon_{22} + N_{12}\epsilon_{12})/v$, 其中 N_{ij} 为接触对数。由于 $2N_{11} + N_{12} = s_1 r_1 N_1$ 和 $2N_{22} + N_{12} = s_2 r_2 N_2$, 对于随机混合物有 $N_{12} = s_1 r_1 N_1 \theta_2 = s_2 r_2 N_2 \theta_1$ 其中 s_i 为 i 分子中每个链带的平均邻位接触数, θ_i 为表面积分数,其定义为 $\theta_i = s_i r_i N_i / \sum s_i r_i N_i$ 。因此系统的总能量表示为

$$E = -\frac{\bar{s} \bar{r} N}{2v} (\theta_1 \epsilon_{11} + \theta_2 \epsilon_{22} - \theta_1 \theta_2 \Delta \epsilon_{12}) \quad (7-168)$$

式中 $\Delta \epsilon_{12} = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} - 2\epsilon_{12}$, $\bar{s} = \frac{s_1 r_1 N_1 + s_2 r_2 N_2}{\bar{r} N} = s_1 \phi_1 + s_2 \phi_2$

对于纯组分,由式(7-168)可相应得到 $E_1 = -s_1 r_1 \epsilon_{11} / 2v_1$, $E_2 = -s_2 r_2 \epsilon_{22} / 2v_2$, 因此系统的混合热力学能为

$$\Delta U_i = E - (E_1 + E_2)$$

$$= \frac{s_1 r_1 N_1 \epsilon_{11}}{2} \left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v} \right) + \frac{s_2 r_2 N_2 \epsilon_{22}}{2} \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v} \right) + \frac{\bar{s} r}{2v} \theta_1 \theta_2 \Delta \epsilon_{12} \quad (7-169)$$

$$= (N_1 V_1^* + N_2 V_2^*) \left[\phi_1 p_1^* \left(\frac{1}{\bar{v}_1} - \frac{1}{\bar{v}} \right) + \phi_2 p_2^* \left(\frac{1}{\bar{v}_2} - \frac{1}{\bar{v}} \right) + \frac{\phi_1 \theta_2 X_{12}}{\bar{v}} \right]$$

式(7-167)和式(7-169)中的 p^* 和 T^* 的定义分别为 $p^* = \frac{s\epsilon}{2v^{*2}}$ 和 $T^* = \frac{s\epsilon}{2v^*ck}$ 。

p^* , T^* 和 v^* 称为特征参数, 且满足以下方程

$$p^* v^* = ckT^*$$

X_{12} 是相互作用参数, 其定义为 $X_{12} = \frac{s_1 \Delta \epsilon_{12}}{2v^{*2}}$, X_{12} 的量纲是能量密度而不是能

量, 且注意 $X_{21} = \frac{s_2}{s_1} X_{12}$

根据热力学基本关系式, 由式(7-167)和式(7-169)可得到系统的亥氏函数、吉氏函数和混合焓

$$\begin{aligned} \Delta A_i &= \Delta U_i - T \Delta S_i \\ &= (N_1 V_1^* + N_2 V_2^*) \left[\phi_1 p_1^* \left(\frac{1}{\bar{v}_1} - \frac{1}{\bar{v}} \right) + \phi_2 p_2^* \left(\frac{1}{\bar{v}_2} - \frac{1}{\bar{v}} \right) + \frac{\phi_1 \theta_2 X_{12}}{\bar{v}} \right] \\ &\quad + kT(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) + 3T(N_1 V_1^* + N_2 V_2^*) \\ &\quad \times \left[\frac{\phi_1 p_1^*}{T_1^*} \ln \frac{\bar{v}_1^{1/3} - 1}{\bar{v}^{1/3} - 1} + \frac{\phi_2 p_2^*}{T_2^*} \ln \frac{\bar{v}_2^{1/3} - 1}{\bar{v}^{1/3} - 1} \right] \end{aligned} \quad (7-170)$$

$$\Delta G_i = \Delta A_i + p \Delta V_i \quad \text{和} \quad \Delta H_i = \Delta U_i + p \Delta V_i$$

其中混合体积为

$$\Delta V_i = (N_1 V_1^* + N_2 V_2^*) (\bar{v} - \phi_1 \bar{v}_1 - \phi_2 \bar{v}_2)$$

由 $p = - \left[\frac{\partial (\Delta A_i / N)}{\partial v} \right]_{T, N_i, \phi_i}$ 可得聚合物溶液的状态方程式, 将式(7-170)代入,

经整理后得

$$\frac{\tilde{p} \tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\bar{v}^{1/3}}{\bar{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\bar{v} \tilde{T}} \quad (7-171)$$

式中, $\tilde{p} = p/p^*$, $\tilde{T} = T/T^*$, 称为对比压力和对比温度。在推导过程中应用了下面的关系式

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \theta_2 X_{12} \quad \text{和} \quad T^* = p^* / [\phi_1 (p_1^* / T_1^*) + \phi_2 (p_2^* / T_2^*)]$$

由 $kT \ln x_i \gamma_i = \left(\frac{\partial \Delta A_i / N}{\partial N_i} \right)_{T, V(N) \neq i}$ 可得聚合物溶液的活度系数, 其中 $x_i = N_i / \sum N_i$ 。将式(7-170)代入, 并作整理后得

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \ln \left[1 - \left(1 - \frac{r_1}{r_2} \right) \phi_2 \right] + (1 - r_1 / r_2) \phi_2 + \frac{p_1^* V_1^*}{RT^*} \\ &\quad \times \left[3 \tilde{T} \ln \frac{\bar{v}_1^{1/3} - 1}{\bar{v}^{1/3} - 1} + \left(\frac{1}{\bar{v}_1} - \frac{1}{\bar{v}} \right) \right] + \frac{V_1^*}{RT^*} \left(\frac{X_{12}}{\bar{v}} \right) \theta_2^2 \end{aligned} \quad (7-172a)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \left[1 - \left(1 - \frac{r_2}{r_1} \right) \phi_2 \right] + (1 - r_2/r_1) \phi_1 + \frac{p_2^* V_2^*}{RT} \\ \times \left[3\tilde{T}_2 \ln \frac{\tilde{v}_2^{1/3} - 1}{\tilde{v}^{1/3} - 1} + \left(\frac{1}{\tilde{v}_2} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) \right] + \frac{V_2^*}{RT} \left(\frac{s_2/s_1 X_{12}}{\tilde{v}} \right) \theta_1^2 \quad (7-172b)$$

式中, V_1^*, V_2^* 分别为二个组分的摩尔硬心体积; 在等温条件下, $\tilde{T}_2 = T/T_1^*$, $\tilde{T}_2 = T/T_2^*$ 。

为了使用状态方程和活度系数计算式, 必须知道纯物质的特征参数 p^* , v^* 和 T^* 。这些参数可以通过不同方法从体积数据求得。Flory 建议的方法是从零压时的密度, 热膨胀系数 α_p 和热压系数 r 数据来确定特性参数。对于液体, 当压力 $p \rightarrow 0$ 时, 由状态方程和热膨胀系数的定义 $\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p \rightarrow 0}$ 得

$$\tilde{v}^{1/3} - 1 = \frac{\alpha_p T}{3(1 + \alpha_p T)}$$

如果实验测定了 v 值随 T 变化的数据, 便可计算 α_p ; 由已知温度 T 时的 α_p 从上式求得 \tilde{v} 。 v^* 常取一个次甲基 CH_2 的体积, 即 $N_A v^* = 15.17 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据热压系数定义 $r = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$, 将状态方程式(7-171)对 T 求导, 并代入 $p^* v^* = ckT^*$, 在 $p \rightarrow 0$ 时有 $p^* = \gamma T \tilde{v}^2$ 。因此知道指定温度下的 γ 和 \tilde{v} 数据, 可用上式计算 p^* 。

在 $p \rightarrow 0$ 时, 状态方程可简化为 $\tilde{T} = (\tilde{v}^{1/3} - 1)/\tilde{v}^{4/3}$ 。有了 T 和 \tilde{v} 的实验数据, \tilde{T} 及 T^* 也就不难求得。其他的纯物质参数 r, c, s 和 ϵ 则可进一步按以下的关系式求得

$$r = V/N_A v^* \tilde{v}, c = p^* v^* / kT^*, s = [r(Z-2) + 2]/r \text{ 和 } \epsilon = 2p^* v^{*2}/s$$

Prigogine-Flory-Patterson 理论不但能解释低温时聚合物溶液部分互溶现象; 而且能解释高温时聚合物溶液出现上临界溶解点、下临界溶解点以及计时沙漏形等复杂相行为。这是 Flory-Huggins 模型所做不到的。因此式(7-171)、式(7-172)常被用来计算聚合物溶液的汽液平衡和液液平衡, 以及超额焓、超额体积等热力学性质。但 Prigogine-Flory-Patterson 理论不适用低密度的情况, 因在低密度时, 式(7-171)不能还原为理想气体方程。

7.3.3 聚合物溶液的渗透压

将溶剂和溶质组成的溶液以及纯溶剂分别放在容器的两边, 中间用只允许溶剂通过的半透膜隔开。由于纯溶剂的化学位大于溶剂在溶液中的化学位, 溶剂将通过半渗透膜进入溶液, 使溶液液面升高。为保持两边液面一致, 溶液上施加的压力 p 必须大于溶剂上施加的压力 p_0 , 当达到渗透平衡时, 这一压力差称为渗透压, 记作 π

$$\pi = p - p_0$$

这时半透膜两边溶剂的化学位相等

$$\mu_1^0(T, p_0) = \mu_1(T, p, x_2) = \mu_1(T, p_0 + \pi, x_2)$$

x_2 是溶质的摩尔分数。因为

$$\mu_1(T, p_0 + \pi, x_2) = \mu_1(T, p_0, x_2) + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_{T, x_2} \pi = \mu_1(T, p_0, x_2) + \pi \bar{V}_1$$

由此得

$$\Delta \mu_1 = \mu_1(T, p_0, x_2) - \mu_1(T, p, x_2) = \mu_1(T, p_2, x_2) - \mu_1^0(T, p_0) = -\pi \bar{V}_1$$

或者

$$\pi = -[\mu_1(T, p_0, x_2) - \mu_1^0(T, p_0)]/\bar{V}_1 \quad (7-173)$$

式中, \bar{V}_1 是溶剂的偏摩尔体积。若以理想溶液 $\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln x_1$ 以及 $\bar{V}_1 = V_1$

(纯溶剂摩尔体积) 代入式 (7-173), 得 $\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln(1-x_2)$

对于稀溶液 $x_2 \ll 1$, $\ln(1-x_2) \approx -x_2$, 代入上式得 $\pi = -\frac{RTx_2}{V_1}$

以溶液质量浓度表示, 有

$$\pi/c_2 = RT/M_2 \quad (7-174)$$

这就是表示理想溶液渗透压的 Vant' Hoff 方程, 式中 M 为溶质相对分子质量。

聚合物溶液一般不是理想溶液, 不符合 Vant' Hoff 方程。经热力学推导, 聚合物溶液的渗透压可表示成 virial 展开式

$$\pi/c_2 = RT(1/M_2 + B_2^* c_2 + B_3^* c_2^2 \cdots) \quad (7-175)$$

式中, B_2^* 、 B_3^* ... 依次是第二、第三... 渗透压 virial 系数, 它们反映了聚合物溶液偏离理想溶液的程度。

Flory-Huggins 理论适用链状大分子, 按式 (7-156) 溶剂的偏摩尔吉氏函数变化为

$$\Delta \bar{G}_1 = RT \left[\ln \phi_1 \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 \right]$$

将该式代入式 (7-173) 得

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \left[\ln(1-\phi_2) + \left(1 - \frac{1}{r} \right) \phi_2 - \chi_{12} \phi_2^2 \right]$$

在稀溶液中, $\bar{V}_1 \approx V_1$, $\phi_2 \ll 1$, 将 $\ln(1-\phi_2)$ 展开, 并略去高次项, 上式将变为

$$\pi = RT \left[c_2/M_2 + (1/2 - \chi_{12}) \phi_2^2/V_1 + \phi_2^3/3V_1 \right]$$

以上推导中使用了 $\phi_2/rV_1 \approx N_2/N_1V_1 = x_2/V_1 = c_2/M_2$ 的关系。若注意到 $\phi_2 = V_2/(V_1+V_2) \approx V_2/V_1 = (m/V_1)/(m/V_2) = c/\rho_2$, 其中 ρ_2 为聚合物的密度, 上

式可改写为

$$\pi/c_2 = RT \left[1/M_2 + \left(\frac{1}{2} - \chi_{12} \right) c_2/V_1\rho_2^2 + c_2^2/3V_1\rho_2^2 \right]$$

与渗透压的 virial 展开式 (7-175) 比较, 可得 $B_2^* = (1/2 - \chi_{12})/V_1\rho_2^2$ 。

将 $\chi_{12} - 1/2 = \kappa_1 - \phi_1$ 和 $\theta = k_1T/\phi_1$ 代入, B_2^* 还可表示为 $B_2^* = \phi_1(1 - \theta/T)/V_1\rho_2^2$ 。

上两式表明渗透压第二 virial 系数 B_2^* 与 χ_{12} 一样表征了聚合物分子的远程相互作用, 即分子链节之间及链节与溶剂分子之间的相互作用。在良溶剂中, $\chi_{12} < 1/2$, B_2^* 为正值。加入不良溶剂或降低温度, 使 θ/T 值增大, 则 B_2^* 的数值减小。至 $B_2^* = 0$ 时, 聚合物链节间由于溶剂化及排斥体积效应所表现的斥力刚好与链节间的引力相互抵消, 聚合物溶液呈现理想溶液性质。如果连续加入不良溶剂或降低温度, B_2^* 变为负值, 聚合物分子就会从溶液中沉淀出来。

渗透压 virial 展开式略去第三项后的高次项得到 $\pi/c_2 = RT(1/M_2 + B_2^*c_2)$, 因此在一定温度下, 以 π/c_2 对 c_2 作图应是一条直线。由直线外推到 $c_2 = 0$ 时的截距可确定聚合物的平均分子量, 由直线的斜率可确定渗透压第二 virial 系数。

对大多数聚合物溶液, 尤其是浓度不很低时, π/c_2 对 c_2 不呈线性, 而是一条上翘的曲线, 这时需考虑展开式中第三项的影响

$$\pi/c_2 = RT(1/M_2 + B_2^*c_2 + B_3^*c_2^2) = RT(1 + \Gamma_2c_2 + \Gamma_3c_2^2)/M_2$$

式中, $\Gamma_2 = B_2^*M_2$, $\Gamma_3 = B_3^*M_2$ 。理论上可以证明 $\Gamma_2 = g\Gamma_3$, 且 g 近似为一常数。大量不同系统的实验数据表明取 $g = 1/4$ 时, 理论计算值与实验值符合得很好。因此, 上式可写成

$$(\pi/c_2)^{1/2} = (RT/M_2)^{1/2}(1 + \Gamma_2c_2/2)$$

以 $(\pi/c_2)^{1/2}$ 对 c_2 作图, 在一定浓度范围内可得线性关系, 其截距为 $(RT/M_2)^{1/2}$, 斜率为 $(RT/M_2)^{1/2}(\Gamma_2/2)$ 。从这两个数据可求得分子量 M_2 和渗透压第二、第三 virial 系数 B_2^* 、 B_3^* 。

7.3.4 聚合物溶液的相平衡

由溶剂 (组分 1) 和聚合物 (组分 2) 组成的聚合物溶液, 与一般的小分子系统一样, 在一定温度、压力下, 溶液稳定的条件是

$$\frac{\partial^2 \Delta G_1}{\partial \phi_2^2} > 0$$

聚合物溶液混合吉氏函数 ΔG_1 随组成 ϕ_2 变化的曲线如图 7-10 所示。温度为 T_1 时, 曲线在全浓度范围凹口向上, 表示任意两个组成的溶液在混合过程中必引起系统总吉氏函数下降, 溶液在任意组成下均为完全互

溶的单相系统。温度为 T_1 时, 曲线出现两个变凹点, 表明曲线存在二阶导数变换符号的情况。作曲线的公切线 A 、 B , 切点 A 、 B 的组成分别为 ϕ_2' 和 ϕ_2'' 。根据溶液稳定的条件可知, 组成在 ϕ_2' 和 ϕ_2'' 之间的溶液是不稳定, 都将分裂成平衡的两相。浓度较小的相称稀相, 浓度较大的相称浓相, 两相的平衡组成即为 ϕ_2' 和 ϕ_2'' 。

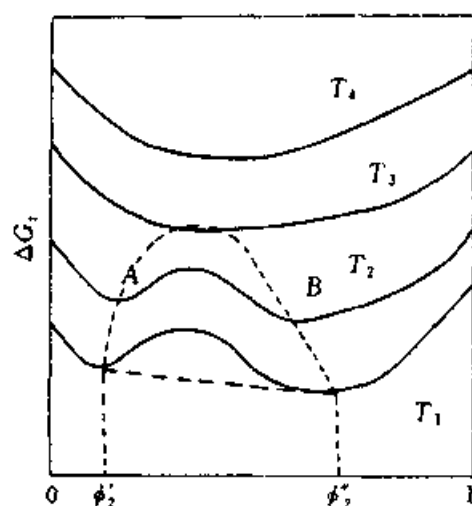


图 7-10 $\Delta G_i \sim \phi_2$ 关系的示意图

随着温度升高, 两切点不断接近, 最后汇合成一点, 两共存相消失成为均匀的一相。此时的温度 T_c 称为临界溶解温度。连结各切点的曲线 (图中的虚线) 称浊点线。浊点线包围的区域内, 溶液分裂成两相; 其他区域, 溶液呈均相。有的系统, 如聚乙烯-二异丁基酮等系统, 临界溶解温度在浊点线的上端, T_c 称上临界溶解温度 (UCST)。有的系统, 如甲基丙烯酸酯-丁酮等系统, T_c 则在浊点线下端, 称下临界溶解温度 (LCST)。

在临界溶解温度处, $\Delta G_i \sim \phi_2$ 曲线上的极值点和拐点趋于一点, 曲线的二阶导数和三阶导数应为零

$$\frac{\partial^2 \Delta G_i}{\partial \phi_2^2} = 0, \frac{\partial^3 \Delta G_i}{\partial \phi_2^3} = 0$$

将 Flory-Huggins 晶格理论得到的聚合物溶液 ΔG_i 函数式 (7-155) 式代入, 可解得聚合物溶液相分离的临界条件

$$\phi_{2,c} = 1/(1 + \sqrt{r}) \text{ 和 } \chi_{12,c} = (1 + \sqrt{r})^2/2r \quad (7-176)$$

式中, 下标 c 表示临界溶解状态。因为 $\phi_1(1 - \theta/T) = 1/2 - \chi_{12}$, 因此在恒温条件下有

$$1/T_c = 1/\theta + (1/\sqrt{r} + 1/2r)\theta\phi_1 \quad (7-177)$$

由此可知, $1/T_c$ 与聚合物链节数 (分子量) 的某种组合成线性关系。以 $1/T_c$ 对 $(1/\sqrt{r} + 1/2r)$ 作图, 并将所得直线外推至 $r \rightarrow \infty$, 则可得该系统的临界特征温度 θ_c , 且相应的 $\chi_{12,c} = 1/2$ 。

聚合物的分子量通常是多分散性的, 只有把不同分子量的聚合物看成一个组分, 聚合物溶液才能作为二元系统处理。聚合物溶液在液液平衡时应满足。

$$\mu_1' = \mu_1'' \text{ 和 } \mu_r' = \mu_r''$$

上标 “'” 和 “''” 分别表示稀相和浓相。下标 r 表示聚合度为 r 的聚合物。若以 \bar{r} 表示聚合的平均聚合度, 据晶格理论有

$$\Delta \bar{G}_1 = RT \left[\ln \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{\bar{r}} \right) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 \right] \text{ 和}$$

$$\Delta \bar{G}_r = RT \left[\ln \phi_r + (1-r) + \left(1 - \frac{1}{\bar{r}} \right) r \phi_2 + \chi_{12} r \phi_1^2 \right]$$

显然, 若分子量是均一的, 即 $r = \bar{r}$, $\phi_2 = \phi_1$ 时, 上二式就还原为式 (7-156) 和式 (7-158)。将上二式代入相平衡关系式, 可联立解得 $\ln(\phi_r''/\phi_r') = r[2\chi_{12}(\phi_1' - \phi_1'') + \ln(\phi_1''/\phi_1')]$ 。令 $\sigma = 2\chi_{12}(\phi_1' - \phi_1'') + \ln(\phi_1''/\phi_1')$, 则有

$$(\phi_r''/\phi_r') = e^{\sigma r}$$

对于指定的相分离条件, σ 为一常数。上式表明在聚合物溶液中, 不同分子量级的聚合物在浓相与稀相的浓度比随聚合度增大而呈指数上升。若两相平衡时, 稀相和浓相的体积分别为 V' 和 V'' , 令 $R = V''/V'$, 则聚合物在两相的质量比为

$$\frac{W_r''}{W_r'} = \frac{\phi_r'' V'' \rho_2}{\phi_r' V' \rho_2} = R e^{\sigma r}$$

稀相和浓相所占聚合物质量分数为

$$f_r' = \frac{W_r'}{W_r' + W_r''} = \frac{1}{1 + R e^{\sigma r}}, f_r'' = \frac{W_r''}{W_r' + W_r''} = \frac{R e^{\sigma r}}{1 + R e^{\sigma r}}$$

上式表明了聚合物在两相中的分配情况, 是聚合物溶液分级和两相分离的基础。

由式 (7-177) 知道, 聚合物中分子量大的级分临界溶解温度高; 分子量小的级分临界溶解温度低。因此对指定的聚合物溶液系统, 降低温度, 首先遇到聚合度大的分子所对应的临界溶解温度, 此时较多的聚合度大的分子进入浓相, 并随着进入量的增多而从溶液中沉淀出来。逐步降低温度, 便可依次分离出分子量由大到小的各个级分。这个过程称为聚合物的降温分级。

由式 (7-176) 知道, 反映溶剂溶解聚合物特性的 Huggins 参数 χ_{12} 随聚合度增加而降低。利用 χ_{12} 与聚合度之间的联系, 在一定温度下, 向聚合物溶液加入沉淀剂 (不良溶剂), 逐步增大系统的 χ_{12} 值, 使溶液中的聚合物按分子量大小顺序逐一从溶剂中分离。这一过程称为聚合物的沉淀分级。

二种或二种以上聚合物共混形成的混合物也是一种溶液, 其相容性同样可用溶液稳定性准则加以判断。假定共混聚合物系统含 A、B 两种分子, 聚合度分别为 r_A 、 r_B 。根据晶格理论, 系统的混合吉氏函数变化为

$$\Delta G_t = RT(n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B + \chi_{12} r_B n_B \phi_A) = RT(n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B + \chi_{12} r_A n_A \phi_B)$$

对多数聚合物共混系统 ΔG_t 是正值, 为热力学不相容系统。对 ΔG_t 小于零的

聚合物共混系统, ΔG_r 与 ϕ_A (或 ϕ_B) 的关系曲线类似图 7-10 所示的形状, 存在一个临界溶解温度, 或者存在一个临界 $\chi_{12,c}$ 值。当 χ_{12} 小于 $\chi_{12,c}$ 时, 两种聚合物可按任意比例混溶; 当 χ_{12} 大于 $\chi_{12,c}$ 时, 系统分为两相, 聚合物在两相呈不同的浓度。根据溶液稳定性准则, 由式 (7-177) 求得临界条件

$$\phi_{A,c} = \sqrt{r_B} / (\sqrt{r_A} + \sqrt{r_B}), \phi_{B,c} = \sqrt{r_A} / (\sqrt{r_A} + \sqrt{r_B})$$

$$\chi_{12,c} = \left(1/\sqrt{r_A} + 1/\sqrt{r_B} \right)^2 / 2$$

因为 r 值很大, 只有 χ_{12} 很小的共混系统才能满足热力学相容条件。聚合物共混系统的 χ_{12} 是温度的函数, 并在某一温度出现极小值。即随温度升高或降低可能使 χ_{12} 增大, 直至达到上临界溶解温度或下临界溶解温度。因此聚合物共混系统的相容性存在于一定的温度范围之内。

聚合物溶液系统由于组分的分子链很长, 组分间的性质差异很大, 除了出现上临界溶解点 (UCST) 外, 更普遍的情况是系统具有下临界溶解点 (LCST), 或者同时具有 UCST 和 LCST, 以及出现计时沙漏形。聚合物的相态强烈地依赖于分子量、共聚物的组成、压力等因素。图 7-11 是三个二元聚合物溶液液液平衡的示意相图。图 (a) 显示系统同时具有 UCST 和 LCST, 且 LCST 的温度高于 UCST。在 $T \sim \phi_2$ 的相图上, 下各出现一个两相区。这样的例子有二乙醚-聚苯乙烯, 丙酮-聚苯乙烯等二元系统。若 LCST 的温度低于 UCST, 则有可能出现如图 (c) 所示的环形两相区, 水-聚乙烯醇 (PEG) 二元系统是具有这类相行为的典型例子。随着系统中组分分子量的增加, 或相应蒸气压的降低, 图 (a) 中的 LCST 和 UCST 之间距离逐渐减小, 最后出现图 (b) 所示的计时沙漏形相图, 两个部分互溶区汇合成一体, 此时将观察不到在整个温度范围内都完全互溶的情况。当聚苯乙烯重均分子量 $\bar{M}_w = 19800$ 时, 丙酮-聚苯乙烯二元相图出现计时沙漏形。

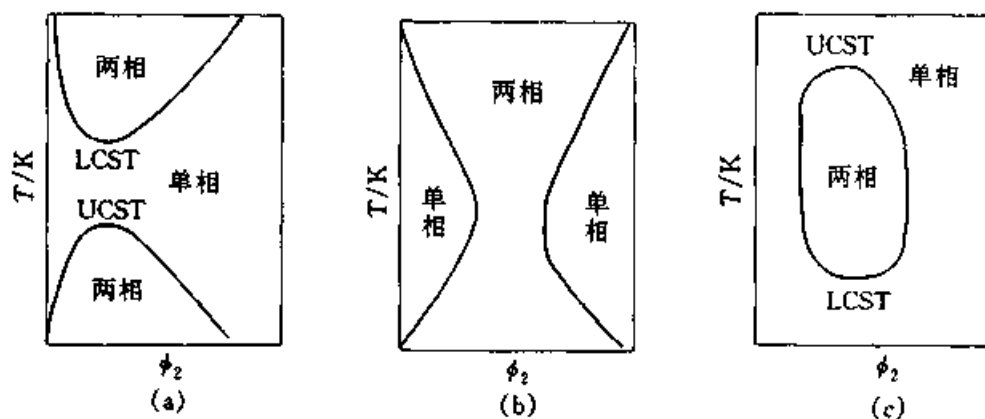


图 7-11 二元聚合物溶液液液平衡相图

由 Flory-Huggins 理论得到的 χ_{12} 为一常数, 不符合多数实际情况。Prigoging-Flory-Patterson 理论、格子流体理论等引入了体积变化, 使 χ_{12} 成为随组成和温度变化的函数, 因此可用于描述以上例举的复杂的聚合物溶液相平衡。除了发展更为精确的新理论外, 有许多研究者对 Flory-Huggins 理论进行修正。Qian 及其同事 (1991) 将 Huggins 参数 χ_{12} 作为两个函数的乘积, 其中一个为组成的函数, 另一个为温度的函数。这个半经验的模型, 通过调节函数的系数, 能够拟合大多数二元系统液液平衡相图。Bae 及其同事 (1993) 简化和推广了 Qian 的模型, 提出了如下的关于 χ_{12} 的函数

$$\begin{aligned}\chi_{12}(T, \phi) &= D(T)B(\phi_2) \\ D(T) &= d_0 + d_1/T + d_2 \ln T \\ B(\phi_2) &= 1/(1 - b\phi_2)\end{aligned}$$

其中, d_0 、 d_1 、 d_2 和 b 是二元可调参数。该模型成功地拟合了水-PEG, 聚苯乙烯 (PS)-聚乙烯基甲基醚 (PVME) 系统液液平衡实验数据。

7.3.5 聚合物凝胶

聚合物凝胶是具有三维弹性网络状结构的物质。凝胶与液体 (纯溶剂或溶液) 接触时, 将发生溶胀或收缩, 这取决于凝胶的初始状态和它与周围流体分子的相互作用。如果是干凝胶, 则发生溶胀。影响凝胶溶胀的因素有: (1) 网状聚合物的种类和浓度, 是离子型的还是非离子型的, 是均聚物还是共聚物; (2) 网状结构的交联密度; (3) 周围溶液的组成。对于离子型系统, 溶胀还与网状分子链带电荷基团的密度有关, 与周围溶液的离子强度有关。

聚合物凝胶系统是非均相系统, 由凝胶周围的流体相和凝胶及凝胶内部流体构成的凝胶-流体相组成。同膜渗透现象类似, 溶剂分子可以在流体相与凝胶-流体相之间来回运动; 而溶质分子进入多孔的网络状结构是有选择性的, 有的溶质分子能进入, 有的则不能。凝胶色谱就是利用了这一原理达到不同物质的分离目的。

凝胶的另一个特点是存在可逆的一级相变。相变时, 凝胶的体积突然发生巨大变化。对于离子型系统, 凝胶电荷密度发生变化也会引起相变。若聚合物中的离子基团相当于弱酸或弱碱, 则可通过调节周围溶液的 pH 值来改变凝胶的电荷密度, 达到相变的目的。

凝胶的溶胀性能在外界条件 (温度、压力、周围溶液组成及 pH 值) 改变时发生剧烈变化的特性使其成为良好的功能性材料。尤其聚合物的水凝胶, 它能大量吸水 (相变前后, 持水量变化可超过一百倍), 且与生物大分子有良好的亲和性, 因而在医药、食品、生物、农业等领域获得广泛

应用。

当凝胶达到溶胀平衡时,系统内不仅存在流体的相平衡,而且在弹性网状结构、凝胶流体和周围流体之间还存在机械平衡。网状结构具有弹性,使得凝胶-流体相的压力大于流体主相的压力。当凝胶溶胀量大时,这种压力差不能忽略。因此描述聚合物凝胶相行为的模型必须将聚合物溶液理论与弹性理论相结合;对离子型系统,还需与电解质溶液理论相结合。Hino (1998) 提出了一个可预测凝胶相变的分子热力学模型。

对于由溶剂(组分 1)和带有少量可离子化链节的交联聚合物大分子(组分 2)组成的凝胶系统,溶胀过程的亥氏函数的变化包括三部分的贡献,即混合、弹性和离子贡献:

$$\Delta A_t = \Delta A_{\text{混合}} + \Delta A_{\text{弹性}} + \Delta A_{\text{离子}}$$

混合亥氏函数由 Qian 等扩展的 Flory-Huggins 模型计算

$$\Delta A_{\text{混合}}/kT = N_1 \ln(1-\phi_2) + N_2 \ln \phi_2 + N_1 g \phi_2$$

式中, k 是 Boltzmann 常数; T 是热力学温度; N_i 是组分 i 的分子数; ϕ_2 是聚合物的体积分数; g 是表征链节间相互作用参数的经验函数。

弹性形变引起的亥氏函数变化, Hino 采用以下计算式

$$\Delta A_{\text{弹性}}/kT = \frac{3}{2} \nu \left(\alpha^2 + \frac{1}{\alpha^2} - 2 + \ln \alpha \right)$$

式中, ν 是凝胶中交联键的总数, α 是线性膨胀因子,

$$\alpha = (\phi_0/\phi_2)^{1/3}$$

式中, ϕ_0 是参考态时聚合物的体积分数,参考态指网络链为紧密缠绕未经扰动的高斯链状态;因此 ϕ_0 即为没有弹性时凝胶的体积分数,通常以凝胶制备时聚合物的体积分数作近似值。

对于低电荷密度, Hino 用 Van't Hoff 方程表示静电力的贡献

$$\Delta A_{\text{离子}}/kT = -m\nu \ln(N_1 + \nu r_n)$$

式中, m 是每个交联键之间带电荷链节的数目; r_n 是每个交联键的链节总数。

作相平衡计算时,经验函数 g 采用 Qian 和 Bae 等人提出的函数

$$\chi_{12} \equiv g - \left(\frac{\partial g}{\partial \phi_2} \right)_T = D(T) B(\phi)$$

$$\text{其中 } D(T) = \frac{Z}{2} \left[\left(1 + 2 \frac{\delta \epsilon_{12}}{\epsilon} \right) \left(\frac{1}{\tilde{T}} \right) + 2 \ln \left(\frac{1 + s_{12}}{1 + s_{12} \exp(\delta \epsilon_{12}/\epsilon \tilde{T})} \right) \right]$$

$$B(\phi) = 1/(1 - b\phi_2)$$

这里 $\tilde{T} \equiv kT/\epsilon$, 称对比温度; 相互作用能 $\epsilon = 2\epsilon_{12} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}$, ϵ_{ij} ($i, j = 1, 2$) 是 i, j 组分之间的链节非特殊相互作用能; $\delta \epsilon_{12}$ 是链节的特殊相互作用能(如氢键)与非特殊作用能之间的差值; s_{12} 是非特殊与特殊相互作用简并度的比值;

b 是经验参数; 以上所有参数从独立的聚合物溶液数据获得。 Z 是晶格配位数, 此模型中取 $Z=6$ 。

凝胶溶胀平衡时, 溶剂在凝胶相和主体相的化学位相等。将 ΔA 对 N_1 求导可求得凝胶中溶剂的化学位

$$\Delta\mu_1(\phi_c) = \left(\frac{\partial \Delta A}{\partial N_1} \right)_{T, V, N_2=1} = \ln(1-\phi_c) + \phi_c + \chi_{12}\phi_c^2 + \frac{\phi_0}{r_n} \left[\left(\frac{\phi_c}{\phi_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{\phi_c}{\phi_0} \right)^{5/3} - \left(m - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{\phi_c}{\phi_0} \right) \right] = 0$$

式中, V 是凝胶体积。

在特定的条件下, 两个凝胶相在某一温度下平衡共存并与溶剂主体相平衡。两个平衡凝胶相含溶剂是一个大一个小, 体积变化不连续。两个凝胶相共存的条件是

$$\mu_1(\phi_c') = \mu_1(\phi_c'') \quad \text{和} \quad \mu_2(\phi_c') = \mu_2(\phi_c'')$$

式中, “'” 和 “''” 表示共存的两相, 即溶胀的和收缩的凝胶。据 Gibbs-Duhem 方程, 上式可改写为

$$\int_{\phi_c'}^{\phi_c''} (\Delta\mu_1/\phi_c^2) d\phi_c = 0$$

Hino 将上述模型用于聚 N -异丙基丙烯酰胺水凝胶-水系统相图计算, 计算值与实验值符合相当好。

7.4 非平衡态热力学初步

7.4.1 引言

经典热力学是由现象归纳而得到的系统理论, 有高度的可靠性和普遍性。它以由大量的基本结构单元(或简称为粒子)组成的宏观系统为研究对象; 所考虑的过程是无限缓慢的, 即通常假设其处理对象处于平衡状态。因此热力学公式中不包含时间变量。然而在时间发展行为上, 涉及大量运动自由度的宏观系统与几个或单个粒子组成的, 只有少数自由度的简单系统有着显著差别。几个或单个粒子的运动是时间可逆的, 而复杂系统的宏观运动总是不可逆的。因此, 经典热力学的结论不适用于少量粒子构成的系统。

热力学第二定律指出, 任何在孤立系统中发生的过程是熵增过程, 最后达到熵取极大值的平衡状态。例如, 一个初始温度或初始浓度分布不均匀的系统总是不可逆地趋于均匀分布的状态。但是如果把这一结论不适当地推广到整个宇宙, 认为宇宙的熵总在不断增加, 最后也会达到熵取极大值的热动平衡态, 一个除了分子热运动外没有任何宏观差别和宏观运

动的死寂状态，这显然是错误的。经典热力学定律也不适用无限大的系统。

更重要的是，不可逆过程并不总是使系统趋向平衡和趋向无序。生物界在演变进化过程中，物种从单一到繁多，结构从简单到复杂，无不反映出无序向有序的变化。在非生物界同样存在大量自发形成有序结构的例子。例如，天空中的云能排列成整齐的鱼鳞状；岩石中，几种矿物组分能形成非常规则的花纹；不少化学反应系统能呈现化学振荡、浓度花纹和化学波等有序现象；激光器在一定条件下能发出频率和相位都十分有序的光束，等等。

由此看来，自然界存在两类有序结构。一类是像晶体中出现的那种有序，是在分子水平上表现出来的有序。可以在孤立环境和平衡条件下维持，不需要外界任何物质和能量的补充。另一类是宏观范围的时空有序，只有在非平衡条件下通过与外界环境的物质和能量的交换才能维持。生物体中的有序就是这类有序结构的典型例子。

经典热力学已成功地解释了第一类有序结构的起因。在孤立系统中，平衡态是熵取极大值的状态，任何对平衡态的偏差（涨落）会导致熵减少；而不可逆过程会使系统熵增加回复到熵取极大值的平衡态。因此在孤立系统中即使初始存在着某种有序，随着时间的发展，有序状态将不可逆地转变为无序状态。对于封闭系统，在恒温、恒容条件下，有 $A \leq 0$ ，即系统的平衡态是用亥氏函数极小值来定义的，因而平衡态不一定对应最无序的状态。由亥氏函数的定义 $A = U - TS$ 可知，平衡态是由热力学能 U 和熵 S 两个因素竞争的结果。温度降低时，分子排列的某种有序化所引起的热力学能下降对亥氏函数的贡献大于相应的熵下降对亥氏函数的贡献，系统可能处于一个低能的和相对低熵的有序状态（如液态或固态）。温度升高时，熵因素对亥氏函数的贡献迅速增加，系统将处于某种无序的高熵状态（如气态）。据 Boltzmann 的有序原理，无论是无序状态还是有序状态，系统都是处于相应条件下的最可几状态（概率最大状态），即最稳定的平衡状态。因此这一类在平衡条件下形成，并可以在平衡条件下维持的有序结构叫做平衡结构。

第二类有序结构大量表现为生物体在分子、细胞、组织、个体、群体等各级水平上的时空有序现象和非生物体由不可逆过程形成某种有序状态的自组织现象。这类有序结构的形成无法用分子事件等概率出现的 Boltzmann 有序原理解释。在某些条件下，系统通过内部的不可逆过程以及外界交换质量和能量，原有的远离热力学平衡的无序态失去稳定性，某些涨落被放大而达到某种有序的状态。例如，当从下面加热一液体薄层

时,刚开始,温度梯度不大,液体中只存在热传导,当液体中的温度梯度增大到某一临界值时,原来静止的液体中会突然出现有规律的对流胞子。这些胞子呈规则的六角形,它们促使热传递由传导转变为对流。Prigogine等人把这种在开放和远离平衡条件下,在与外界环境交换物质和能量的过程中,通过能量耗散和内部的非线性动力学机制来形成和维持的宏观时空有序结构称为耗散结构。耗散结构存在表明,非平衡的不可逆过程虽以环境更为无序为代价,但同样可以成为有序之源,使系统可能变得更为有序。解释耗散结构现象及起因便是非平衡态热力学的任务。

非平衡态热力学并不违反经典热力学,而是丰富、发展了热力学,使人们对自然界的发展过程有了更全面、更深入的认识:在平衡态附近,发展过程主要表现为趋向平衡态或与平衡态有类似行为的非平衡定态(系统熵产率不随时间变化的状态),并总是伴随着无序的增加和宏观结构的破坏。而在远离平衡条件下,非平衡定态可以变得不稳定,发展过程可以经历突变导致宏观结构形成和宏观有序增加。本节将简要介绍非平衡态热力学中一些基本概念和基础知识。

7.4.2 局部平衡假设

经典热力学方法的优点在于它从几个基本定律出发,便可得到关于平衡系统和各种宏观性质之间的大量关系。在把经典热力学推广到不可逆过程中去时,首先遇到的问题是描述非平衡态以及如何定义非平衡态的热力学函数。在经典热力学中,描述系统的宏观性质有两类:一类能可用于平衡状态和非平衡状态,如体积 V ,质量 m 、浓度 c 、热力学能 U 等;另一类变量,如压力 p ,温度 T 和熵 S 等,原本就是通过平衡态来定义的,不可能直接用来描述非平衡态。为了使其继续保持热力学的含义而有绕过定义非平衡态热力学量的困难,引入局部平衡假设,其基本思想如下。

(1) 把所讨论的系统在概念上划分成许多很小的体积元。它在宏观上是足够小,以致它的性质可以用体积元内部某一点附近的性质代表;但同时在微观上又足够大,包含足够多的分子,因而仍然满足统计处理的要求。

(2) 假想在 t 时刻,每个小体积元与环境隔离,经 δt 时间间隔体积元内分子从非平衡状态达到平衡状态,于是在 $t+\delta t$ 时刻可按平衡态热力学方法定义每个小体积元内的热力学变量,如温度、压力和熵等。

(3) 假定 δt 与整个系统宏观变化时间标度相比小得多, t 时刻任何小体积元内的热力学变量可以用在 $t+\delta t$ 时刻达到平衡的相应小体积元内的热力学变量近似,因此经典热力学公式皆可应用。

据 Prigogine 的研究, 局部平衡假设的有效范围是偏离平衡不远的系统。也就是当不可逆过程对原始的能量分布扰动不大, 不可逆过程的速率与分子碰撞交换能量的速率相比是较小的时候, 局部平衡假设才是正确的。

7.4.3 不可逆过程的熵产

由热力学第二定律, 非孤立系统的熵变为 $dS \geq \delta Q/T$, 取等号表示过程可逆, 取不等号表示过程不可逆。Prigogine 推广了热力学第二定律的表达形式, 将非孤立系统的熵变写成以下的等式

$$dS = \delta Q/T + d_e S = d_e S + d_i S \quad (7-178)$$

式中, $d_e S = \delta Q/T$ 称为外部熵流, 简称熵流。熵流是由于与外界交换质量和能量引起的, 它可以是正值, 也可以是负值。 $d_i S$ 称为内部熵产, 简称熵产。熵产是由于系统内部不可逆过程引起的, 它的值永远是正的。对可逆过程, $d_i S = 0$, $dS = \delta Q/T$, 对不可逆过程 $d_i S$ 大于零。因此关于过程不可逆性的判据为, 熵产 $d_i S > 0$, 或耗散 $T d_i S > 0$

在不可逆过程的非平衡态热力学中, 第二定律又称为熵产定律。不可逆过程热力学的特点就是广泛利用熵产或耗散概念来研究实际过程, 以找出它们之间的普遍联系。熵产是不可逆过程进行的内因。

1. 传热过程的熵产

设一孤立系统, 中间用一隔膜将系统分为 1、2 两部分。若两部分的温度分别为 T_1 、 T_2 , 且 $T_1 > T_2$; 膜能传热但不能渗透。在 $(T_1 - T_2)$ 的温差作用下, 热量 δQ 从部分 1 传到部分 2。设传递的热量 δQ 很小, 以致两部分的温度在传热前后不变。这是发生在系统内部的一个不可逆过程, 有

$$dS = d_e S = dS_1 + dS_2 \geq 0$$

$$dU = dU_1 + dU_2 = 0, dU_1 = -dU_2$$

据局部平衡假设, 系统仍满足 $TdS = dU + pdV - \sum \mu_i dn_i$, 因此有

$$dS_1 = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 - \sum \frac{\mu_{1,i}}{T_1} dn_{1,i}$$

$$dS_2 = \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2 - \sum \frac{\mu_{2,i}}{T_2} dn_{2,i}$$

因为系统的体积不变, i 组分的摩尔数不变, 结合热力学第一定律 $dU = \delta Q_1 + \delta W$, 可得部分 1 的熵变为 $dS_1 = \delta Q_1/T_1$

同理, 部分 2 的熵变 $dS_2 = \delta Q_2/T_2$ 。因此系统的熵产为

$$d_i S = dS_1 + dS_2 = \delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0 \quad (7-179)$$

式中, δQ_1 表示热流, $\Delta \left(\frac{1}{T} \right) = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ 表示引起热流的动力或势差。

2. 传质过程的熵产

若上述系统中, 物质能传递但热量不能传递。当两部的化学位不相等时, 则发生传质现象, 有

$$dS = d_i S = dS_1 + dS_2$$

$$dU = dU_1 + dU_2 = 0$$

$$dn_i = dn_{1,i} + dn_{2,i} = 0$$

因系统体积不变, 系统中无热量传递, 故系统的熵产为

$$dS_i = - \sum_i \left(\frac{\mu_{1,i}}{T_1} - \frac{\mu_{2,i}}{T_2} \right) dn_{1,i}$$

式中 $dn_{1,i}$ 表示 i 组分的物流, $\Delta(\mu_i/T) = (\mu_{1,i}/T_1 - \mu_{2,i}/T_2)$ 表示引起物流的动力或势差。除了化学位之外, 其他的力或势 (如重力、电位差等) 也能引起物质的流动。因此, 考虑组分移动原因时, 有必要引入一个一般的势 y_i 作为其他因素的贡献。系统的熵产应写为

$$dS_i = - \sum_i [(\mu_{1,i}/T_1 + y_{1,i}) - (\mu_{2,i}/T_2 + y_{2,i})] dn_{1,i} \quad (7-180)$$

3. 化学反应的熵产

设在一封闭系统中发生化学反应, 各组分质量因化学反应而发生变化, 其变化可用下式表示 $dm_i = \nu_i M_i d\epsilon$, 其中 M_i 为 i 组分分子量, ν_i 为反应方程中 i 组分的计量系数, ϵ 为反应的进度。

据质量守恒定律, $dm = \sum_i dm_i = \sum_i \nu_i M_i d\epsilon = 0$, $dn_i = dm_i/M_i = \nu_i d\epsilon$, 因此封闭反应系统的熵产为

$$d_i S = - \sum_i (\mu_{1,i}/T_1 + y_{1,i}) dn_i = - \sum_i (\mu_{1,i}/T_1) \nu_i d\epsilon$$

上式中 $y_i = 0$ 。若令 $-\sum_i \mu_i \nu_i = A$, 则可改写为

$$d_i S = \frac{A}{T} d\epsilon \geq 0 \quad (7-181)$$

其中, A/T 表示化学反应的广义力, $d\epsilon$ 则代表反应流。因此, 化学反应的熵产可视为“化学反应的广义力”和“反应流”的乘积。若将以上各种引起熵产的现象都考虑在内, 则得下式

$$d_i S = \left[\Delta \left(\frac{1}{T} \right) \right] \delta Q - \sum_i \left[\Delta \left(\frac{\mu_i}{T} + y_i \right) \right] dn_i + \sum_j \frac{A_j}{T} d\epsilon_j \quad (7-182)$$

式中末项中的 j 表示系统发生的每一个独立反应。

单位时间的熵产称为熵产率, 由上式得

$$\frac{d_i S}{dt} = \left[\Delta \left(\frac{1}{T} \right) \right] \frac{\delta Q}{dt} - \sum_i \left[\Delta \left(\frac{\mu_i}{T} + y_i \right) \right] \frac{dn_i}{dt} + \sum_j \frac{A_j}{T} \frac{d\epsilon_j}{dt}$$

上式各项分别是热流速率, 扩散速率、反应速率与热动力、扩散动力、反应

动力的乘积, 用一般性的熵产率 P 表示, 即为

$$P = \frac{d_r S}{dt} = \sum_i W_i X_i \geq 0$$

W_i 表示广义的流, X_i 表示广义的力。

将单位体积的熵产率记作 σ , 则

$$\sigma = \frac{dP}{dx dy dz} = \sum_i J_i X_i \quad (7-183)$$

式中, J_i 为单位体积 (或面积) 的流。这就是说单位体积的熵产率 σ 可以写作不可逆过程的广义流 J_i 和相应的广义力 X_i 的乘积之和的形式。各种不可逆过程由于系统中存在各种能引起流的力而自发进行。随着不可逆过程进行, 这种力逐渐消耗, 内熵逐渐产生, 直至达到极大值时, 过程停止进行。

描述系统的不可逆过程可任意选择一组力和相应的流, 但应满足

$$\sum_i J_i X_i = \sum_i J'_i X'_i$$

即系统的熵产率不应由于选择的力和流的形式不同而改变。因此在非平衡态热力学中选择合适的力和流的形式是重要的。当选择的力和流相当于那些实验上可测量的量时, 不但使用方便, 还可通过分析得到许多宏观性质之间的有用关系。

7.4.4 非平衡态的线性区域

在 7.4.3 中, 已清楚地表明不可逆过程中的各种力和与其共轭的流之间存在一定的内在联系。一般来说, 一种流 J_k 是系统各种力 $\{X_i\}$ 的函数

$$J_k = J_k(\{X_i\})$$

将此函数以平衡态为参考态作 Taylor 展开, 可得

$$J_k(\{X_i\}) = J_k^{(0)} + \sum_i \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_i} \right)_0 X_i + \frac{1}{2} \sum_m \left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial X_i \partial X_m} \right)_0 X_i X_m + \dots$$

如果系统中所有不可逆过程都十分接近平衡, 所有过程的推动力 X_i 都很弱, 那么, 式中第三项及以后的高次幂项均可以忽略。且注意到平衡时既不存在力, 也不产生流, 即 $J_k(0) = 0$ 。故上式可简化为

$$J_k = \sum_i L_{ki} X_i \quad (7-184)$$

式中, $L_{ki} = \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_i} \right)_0$, 是一标量, 称为唯象系数。它表示流随力变化的速率。从现实中可以找到许多力与流呈线性关系的例子, 表 7-5 列出了常见的几种。满足式 (7-184) 线性关系的非平衡态叫做非平衡态的线性区域。

在非平衡态的线性区域, 若只存在一种不可逆过程进行的情况, 则速度方程的通式为

$$J = LX$$

表 7-5 力和流的线性规律

J_i	X_i	线性规律	唯象系数
热流	温度势 $-\Delta\left(\frac{1}{T}\right)$	傅里叶定律	热导率
物质流	扩散势 $-\Delta\left(\frac{\mu}{T}\right)$	费克定律	扩散系数
反应速率	反应广义力, $\frac{A}{T}$	接近平衡: 一级动力学	速率常数
电流	电动势 U	欧姆定律	电导

若在两种以上的不可逆过程时, 最一般的情况是任何一种力都能引起任何一种流。例如, 系统中存在温度势和扩散势时, 它们都能引起物质流, 亦都能引起热流。

因此不可逆过程力和流的线性规律的一般形式是

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + \cdots \\ J_{21} &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + \cdots \\ &\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (7-185)$$

式中, $L_{11}, L_{22} \cdots$ 称为自唯象系数, 它关联了热力学力和对应的热力学共轭流。 $L_{12}, L_{21} \cdots$ 称为交叉唯象系数或干涉系数。它反映了各种不同的不可逆过程间的交叉耦合效应。

Onsager 指出, 线性唯象系数具有对称性, 即有如下关系

$$L_{12} = L_{21}, L_{13} = L_{31}, \dots, L_{jk} = L_{kj} \quad (7-186)$$

其物理意义是, 当第 k 个不可逆过程的流 J_k 受到第 j 个过程的力 X_j 的影响时, 第 j 个过程的流 J_j 也必然受到第 k 个过程的力 X_k 的影响, 并且表征这两种相互影响的耦合系数相同。这种关系称为 Onsager 倒易关系。

Onsager 倒易关系是线性不可逆热力学中最有特色的成果, 在不可逆热力学理论发展过程中起着极为重要的作用。Onsager 关系是从微观可逆性原理和 Einstein 涨落理论推导得到, 但式 (7-186) 的有效范围可超出平衡态附近的范围之外。

唯象系数除了满足 Onsager 关系外, 还受到热力学第二定律的约束。热力学第二定律要求不可逆过程的熵产

$$\sigma = \sum_k J_k X_k = \sum_k \sum_j L_{kj} X_j X_k \geq 0$$

这一不等式定义了一个关于力正定的二次式。它表示了热力学第二定律对唯象系数 L_{kj} 强加的限制。为了保证力的二次式 $\sum_k \sum_j L_{kj} X_j X_k$ 正定, L_{kj} 的取值不能是任意的, 因此不可逆过程间的耦合也不是任意的。

据线性代数的知识,对于系数实对称,即 $L_{kj}=L_{jk}$ 的二次式为正定的充分必要条件是系数矩阵的各阶顺序主子式都大于零

$$L_{11} > 0, \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix} > 0, \dots, \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & \dots & L_{1,j} \\ L_{21} & L_{22} & \dots & L_{2,j} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ L_{k1} & L_{k2} & \dots & L_{kj} \end{vmatrix} > 0$$

由 Onsager 倒易关系可知,线性唯象关系定义的力的二次式是实对称的。即使不是如此,也总可以化成一个对称式 $\sum_k \sum_j l_{kj} X_j X_k$, 其中 $l_{kj} = \frac{1}{2} (L_{kj} + L_{jk})$

7.4.5 最小熵产原理

根据热力学第二定律,孤立系统中状态变化总是沿着熵增的方向进行。当系统的熵达到最大值时,系统达到平衡态。敞开系统,由于系统与外界可以交换物质、能量,虽系统内部熵产 $d_i S > 0$,但系统可以因负熵流 $d_e S < 0$ 而使总熵维持不变,即 $dS = d_e S + d_i S = 0$ 。这时系统内存在着不可逆过程,但可以维持不变的低熵值,即维持较有序的稳定态。这样的稳定态称为非平衡的稳定态,简称定态。当处于定态的系统受到某种扰动,或内部发生大的涨落时,将偏离定态。系统偏离定态的变化情况可以用熵产率 P 的变化规律来描述。

由局部假设可知,每个小体积单元的熵 S_V 是有意义的,而整个系统的熵 S 为各体积单元熵 S_V 的总和,即 $S = \int_V S_V dV$,显然整个系统的熵产率为

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \int_V \sigma dV = \int_V \left(\sum_i J_i X_i \right) dV$$

若假定系统具有稳定的边界条件, $\{\rho_i^s\}$ 为常数(通过界面 Σ 流动的各组分的密度不变),而且是恒温恒压的连续系,那么系统熵产率随时间的变化为

$$\frac{dP}{dt} = \int_V \frac{d}{dt} \left(\sum_i J_i X_i \right) dV = \int_V \sum_i J_i \frac{dX_i}{dt} + \int_V \sum_i X_i \frac{dJ_i}{dt}$$

上式右边第一项是系统中不可逆过程动力的变化引起的熵产率的变化,用 $d_x P/dt$ 表示,第二项是系统中不可逆过程流的变化引起的熵产率的变化,用 $d_j P/dt$ 表示,因此

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d_x P}{dt} + \frac{d_j P}{dt} \quad (7-187)$$

对于体积为 V ,内部各组分密度不均匀,可以发生化学反应和扩散,并且在边界可与外界交换物质和能量的系统,存在着扩散势 $X_{i_1} = -\nabla \frac{\mu_i}{T}$, 化学反应广义力 $X_{i_2} = \frac{A_i}{T}$ 以及这些力引起的扩散密度流 $J_{i_1} = J_i$ 和化学密度流 $J_{i_2} =$

ω_k (ω_k 为第 k 种反应的单位体积反应速率), 不可逆过程动力变化引起的熵产率变化为

$$\frac{d_x P}{dt} = \int_V dV \sum_i J_i \frac{dX_i}{dt} = \frac{1}{T} \int_V dV \left[- \sum_j J_j \nabla \frac{\partial \mu_j}{\partial t} + \sum_k \omega_k \frac{\partial A_k}{\partial t} \right] \quad (7-188)$$

因为 $A = - \sum_j \mu_j \nu_j$, $-\sum_j J_j \nabla \frac{\partial \mu_j}{\partial t} = (\text{div} J_j) \frac{\partial \mu_j}{\partial t} - \sum_j \text{div} \left(J_j \frac{\partial \mu_j}{\partial t} \right)$, 代入上式得

$$\frac{d_x P}{dt} = \frac{1}{T} \int_V dV \sum_j [\text{div} J_j - \sum_k \nu_{jk}] \frac{\partial \mu_j}{\partial t} - \frac{1}{T} \int_V dV \sum_j \text{div} \left(J_j \frac{\partial \mu_j}{\partial t} \right) \quad (7-189)$$

将上式右边第二项体积分化为对系统闭合边界面 Σ 的面积分, 再注意到稳定边界条件有 $\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial t} \right)_\Sigma = 0$, 则得

$$\frac{1}{T} \int_V dV \sum_j \text{div} \left(J_j \frac{\partial \mu_j}{\partial t} \right) = \frac{1}{T} \oint_\Sigma \sum_j \left(J_j \frac{\partial \mu_j}{\partial t} \right)_n d\Sigma = 0$$

式中, n 表示界面 Σ 的外法线方向上的单位矢量。

此外, 根据质量守恒原理可得各组分的质量平衡方程-反应扩散方程。

$$\frac{\partial \rho_j}{\partial t} = \sum_k \nu_{jk} \omega_k - d_j \nabla^2 J_j \quad (7-190)$$

将上述关系代入式 (7-188) 得

$$\frac{d_x P}{dt} = - \frac{1}{T} \int_V dV \sum_j \frac{\partial \rho_j}{\partial t} \frac{\partial \mu_j}{\partial t} = - \frac{1}{T} \int_V dV \sum_j \sum_i \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \right) \frac{\partial \rho_i}{\partial t} \frac{\partial \rho_j}{\partial t} \quad (7-191)$$

上式推导中已考虑到 μ_j 是 $\{\rho_i\}$ 函数, $\frac{\partial \mu_j}{\partial t} = \sum_i \frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial t}$ 。

根据局部平衡假设, 局部吉氏函数 G_V 在恒温、恒压下应取极小值, 即有

$$dG_V = 0, \quad d^2 G_V \geq 0$$

由热力学基本关系式知

$$dG_V = \sum_j \mu_j d\rho_j \text{ 和 } d^2 G_V = \sum_j \sum_i \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \right) d\rho_i d\rho_j$$

与式 (7-191) 比较得

$$\frac{d_x P}{dt} \leq 0 \quad (7-192)$$

上式表明当系统因扰动或涨落偏离定态时, 系统的状态变化是沿着 $\frac{d_x P}{dt}$ 减小的

的方向进行。当达到定态时, $\frac{d_x P}{dt} = 0$ 。

在非平衡态线性区域, 系统中不可逆过程的流和力存在线性关系

$$J_k = \sum_i L_{ki} X_i$$

其中系数 L_{ik} 与时间无关, 且满足 Onsager 倒易关系 $L_{ik} = L_{ki}$, 因此有

$$\frac{d_x P}{dt} = \frac{d_j P}{dt} = \int_V dV \sum_k \sum_i L_{ik} X_i \frac{dX_k}{dt} \leq 0$$

代入式 (7-187) 得

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d_x P}{dt} + \frac{d_j P}{dt} = 2 \frac{d_x P}{dt} \leq 0 \quad (7-193)$$

上式为最小熵产原理。它表明, 在非平衡态的线性区, 系统受到扰动偏离定态后随时间的变化总是导致熵产率减小, 当熵产率 P 达到最小而不再随时间变化时, 系统回到对应于最小熵产率的定态。因此在线性区, 定态是稳定的, 具有接近于平衡态的性质。在线性区不可能自发形成有别于平衡结构的时空有序的新结构。只是当边界条件阻止系统到达平衡态时, 系统选择一个最小的耗散态; 而平衡态仅仅是它的一个特例, 即熵产为零的状态。

7.4.6 非平衡态的非线性区域

对于如传热、扩散等输运过程, 在相当多的情况下, 运用力与流的线性关系就能较好地描述各种输运现象。但对于唯象系数不能作为常数的情况 (如导热系数随温度变化, 扩散系数随温度浓度变化), 对于大量的化学反应、生物化学过程等远离平衡态的非平衡系统, 力和流的关系是非线性的, 因此必须把热力学理论推广到非线性区。

对于平衡态, 系统的稳定性可以从熵 S 和吉氏函数 G 的极值行为以及它们的时间发展行为来确定。在非平衡态的线性区, 系统的稳定性可以用最小熵产原理来确定。在非平衡态的非线性区, 熵或吉氏函数不具有极值行为, 最小熵产原理不再有效。虽然系统仍有可能达到不随时间变化的定态, 但这个远离平衡的定态不能用熵函数或熵产行为来判断。必须寻找另外合适的热力学状态函数来表征非线性区的稳定性特性。

在只有化学反应和扩散过程的等温非平衡态系统中, 由式 (7-188) 可知

$$\frac{d_x P}{dt} = \frac{1}{T} \int_V dV \left[- \sum_j J_j \nabla \frac{\partial \mu_j}{\partial t} + \sum_k \omega_k \frac{\partial A_k}{\partial t} \right]$$

用 $\{J_j^0\}$ 、 $\{\omega_k^0\}$ 、 $\{\mu_j^0\}$ 和 $\{A_k^0\}$ 表示定态的流和力, 用 $\{\rho_j^0\}$ 表示系统中各组分的密度, 它们之间的关系满足质量平衡方程

$$\frac{\partial \rho_j^0}{\partial t} = - \operatorname{div} J_j^0 + \sum_k \nu_{jk} \omega_k^0 = 0$$

当系统受到微弱扰动偏离定态时, 相应的力和流可表示为

$$J_j = J_j^0 + \delta J_j, \omega_k = \omega_k^0 + \delta \omega_k,$$

$$\mu_j = \mu_j^0 + \delta \mu_j, A_k = A_k^0 + \delta A_k, \rho_j = \rho_j^0 + \delta \rho_j$$

注意到定态时 $\partial\mu_j^0/\partial t=0$, $\partial A_k^0/\partial t=0$, 将上述关系代入式 (7-188) 得

$$\begin{aligned}\frac{d_x P}{dt} &= \frac{1}{T} \int_V dV \left[- \sum_j J_j^0 \nabla \frac{\partial \delta \mu_j}{\partial t} + \sum_k \omega_k^0 \frac{\partial \delta A_k}{\partial t} \right] + \\ &\quad \frac{1}{T} \int_V dV \left[- \sum_j J_j \nabla \frac{\partial \delta \mu_j}{\partial t} + \sum_k \omega_k \frac{\partial \delta A_k}{\partial t} \right]\end{aligned}$$

将上式第一个积分号内的第一项作分部积分, 再与第二项合并, 然后运用质量平衡方程 (7-190), 得此积分项为零, 因此有

$$\frac{d_x P}{dt} = \frac{1}{T} \int_V dV \left[- \sum_j \delta J_j \nabla \frac{\partial \delta \mu_j}{\partial t} + \sum_k \delta \omega_k \frac{\partial \delta A_k}{\partial t} \right] \quad (7-194)$$

写成一般的形式为

$$d_x P = \int_V dV \sum_i \delta J_i d\delta X_i \quad (7-195)$$

因为已假定系统受微弱扰动, 对定态的偏离是小的, 即有

$$\left| \frac{\delta J_i}{J_i^0} \right| \ll 1, \quad \left| \frac{\delta X_i}{X_i^0} \right| \ll 1$$

将热力学流围绕定态值作 Taylor 展开, 并取一级近似, 有

$$\delta J_i = \sum_k L_{ik} \delta X_k \quad (7-196)$$

其中系数 $L_{ik} = (\partial J_i / \partial X_k)_0$, 但不满足 Onsager 倒易关系, 即 $L_{ik} \neq L_{ki}$, 但总可以把它分解为对称部分 $\{L_{ik}^s\}$ 和反对称部分 $\{L_{ik}^a\}$, 如

$$L_{ik} = \frac{1}{2} [L_{ik} + L_{ki}] + \frac{1}{2} [L_{ik} - L_{ki}] = L_{ik}^s + L_{ik}^a \quad (7-197)$$

将式 (7-196)、式 (7-197) 代入式 (7-195) 得

$$\begin{aligned}d_x P &= \int_V dV \sum_k \sum_i L_{ik} \delta X_k d\delta X_i \\ &= \int_V dV \sum_k \sum_i L_{ik}^s \delta X_k d\delta X_i + \int_V dV \sum_k \sum_i L_{ik}^a \delta X_k d\delta X_i\end{aligned}$$

上式中的第一项为

$$\int_V dV \sum_k \sum_i L_{ik}^s \delta X_k d\delta X_i = d \frac{1}{2} \int_V dV \sum_k \sum_i L_{ik} \delta X_k \delta X_i = d \left(\frac{1}{2} \int_V dV \sum_k \delta J_k \delta X_k \right)$$

并令 $\delta_x P = \int_V dV \sum_k \delta J_k \delta X_k$, Prigogine 及其同事把 δJ_k 称为超流, δX_k 称为超

力, 与熵产为流和力之积的定义对应, 把 $\delta_x P$ 称为超熵产。因此, 据式 (7-192), 在非线性区普遍发展判据可表示为

$$d_x P = d \frac{1}{2} \delta_x P + \int_V dV \sum_k \sum_i L_{ik}^a \delta X_k d\delta X_i \leq 0 \quad (7-198)$$

如果系统的状态对定态偏离很小, 可在定态附近把熵展开为级数

$$S = S^0 + \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S + \dots$$

其中 $S^0 = \int_V S^0(\rho^0) dV$, $\delta S = \int_V dV \sum_j \left(\frac{\partial S_j}{\partial \rho_j} \right)_0 \delta \rho_j = - \frac{1}{T} \int_V dV \sum_j \mu_j^0 \delta \rho_j$ 和 $\delta^2 S = \int_V dV \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 S_{ij}}{\partial \rho_i \partial \rho_j} \right)_0 \delta \rho_i \delta \rho_j = - \frac{1}{T} \int_V dV \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \right)_0 \delta \rho_i \delta \rho_j$

在局部平衡假设成立的条件下, $\delta^2 S$ 有与在平衡态条件下相同的结构, 即

$$\delta^2 S = - \frac{1}{T} \int_V dV \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \right)_0 \delta \rho_i \delta \rho_j \leq 0$$

将上式对时间求导得

$$\frac{d}{dt}(\delta^2 S) = - \frac{1}{T} \int_V dV \left[\sum_i \sum_j \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \right)_0 \delta \rho_j \frac{\partial \delta \rho_j}{\partial t} + \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \right)_0 \frac{\partial \delta \rho_j}{\partial t} \delta \rho_i \right]$$

因此

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) = - \frac{1}{T} \int_V dV \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \right)_0 \delta \rho_j \frac{\partial \delta \rho_j}{\partial t} \quad (7-199)$$

将反应扩散方程式 (7-190) 代入得

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) = \frac{1}{T} \int_V dV \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \right)_0 \delta \rho_j \left[- \operatorname{div} \delta J_j + \sum_k \nu_{jk} \delta \omega_k \right]$$

运用矢量运算公式

$$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \right)_0 \delta \rho_j \operatorname{div} \delta J_j = \operatorname{div} \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \right)_0 \delta \rho_j \delta J_j - \delta J_j \cdot \nabla \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \right)_0 \delta \rho_j$$

和高斯定理

$$\int_V dV \operatorname{div} \delta J_j \sum_i \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \right)_0 \delta \rho_i = \oint_S n \delta J_j \sum_i \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \right)_0 \delta \rho_i d\Sigma$$

对稳定边界条件, $\delta J_j = 0$, $\delta \rho_i = 0$, 上式右边的面积分等于零, 因此 $\delta^2 S$ 对时间的微分式变为

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) &= - \frac{1}{T} \int_V dV \left[\sum_i \sum_j \delta J_j \cdot \nabla \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \right)_0 \delta \rho_i + \sum_i \sum_j \sum_k \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial \rho_i} \right)_0 \delta \rho_i \nu_{jk} \delta \omega_k \right] \\ &= \int_V dV \left[- \sum_j \delta J_j \cdot \nabla \left(\frac{\mu_j}{T} \right) + \sum_k \delta \omega_k \delta \left(\frac{A_k}{T} \right) \right] \end{aligned}$$

对照式 (7-194) 和式 (7-195) 得

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) = \int_V dV \sum_i \delta J_i \delta X_i = \delta_X P \quad (7-200)$$

上式将非线性区系统的熵和熵产联系起来。式中 $\frac{1}{2} \delta^2 S$ 叫做超熵, $\delta_X P = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right)$ 叫做超熵产。

以上定义的热力学函数结合 Lyapounov 稳定性理论, 可以给出系统稳定

性的判据。Lyapounov 理论是关于非线性微分方程的解的稳定性理论,其要点是: n 个组分组成的连续系,系统状态由一系列宏观参量 $\{\rho_i\}$ 确定 ($\{\rho_i\}$ 为各组分的密度),它服从反应扩散方程, $\{\rho_i^0\}$ 为系统参考态时方程的一组解。如果存在 $\{\rho_i\}$ 的一个泛函 $F(\{\rho_i\})$,当系统受到扰动而在一定范围偏离参考态时,泛函 $F(\{\rho_i\})$ 也偏离参考态 $F^0(\{\rho_i\})$ 的值,那么可用 $f = \Delta F = F - F^0$ 与 df/dt 的变化来判别参考态的稳定性, f 称为 Lyapounov 函数。其判别准则为:

如果 $f \geq 0$, 而 $df/dt \leq 0$; 或者 $f \leq 0$, 而 $df/dt \geq 0$, 则参考态渐近稳定。系统受扰动后, 经过相当长时间能回到参考态。

如果 $f \geq 0$, $df/dt \geq 0$; 或者 $f \leq 0$, $df/dt \leq 0$, 则参考态不稳定。系统受扰动后, 不能回到参考态, 而是越来越偏离参考态。

对于孤立系统, 选用熵变作为 Lyapounov 函数, 因为平衡态对应熵极大, 有

$$f = \Delta S = S - S_{eq} \leq 0, \text{ 而 } \frac{df}{dt} = \frac{d}{dt}(\Delta S) = \frac{dS}{dt} \geq 0$$

因此孤立系统中的平衡态是稳定的, 任何偏离平衡态的扰动, 最终因自发的熵增过程返回系统熵最大的平衡态。

对于处于非平衡态线性区的敞开系统, 选用熵产率 P 作为 Lyapounov 函数。根据最小熵产原理, 定态对应于熵产率 P 最小, 则有

$$f = \Delta P = P - P_s \geq 0, \text{ 而 } \frac{df}{dt} = \frac{d}{dt}(\Delta P) = \frac{dP}{dt} \leq 0$$

因此在非平衡态的线性区, 定态是稳定的, 不会失稳而过渡到新的时空结构。

对于处于非平衡态非线性区的敞开系统, 普遍发展判据由式 (7-190) 中的两项共同决定。在 $d_x P \leq 0$ 前提下, 式中第一项 $d \frac{1}{2} \delta_x P$ 可以是正的、负的或为零, 即 $\delta_x P$ 可以是正的、负的或为零。根据式 (7-199) 和式 (7-200) 选 $\frac{1}{2} \delta^2 S$ 为系统的 Lyapounov 函数, 则有:

当 $\frac{1}{2} \delta^2 S \leq 0$, $\delta_x P = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) > 0$ 时, $\delta^2 S$ 的值将慢慢重新趋于零, 系统将从扰动态回到参考定态, 因此参考态是稳定的。

当 $\frac{1}{2} \delta^2 S \leq 0$, $\delta_x P = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) < 0$ 时, $\delta^2 S$ 将越来越负, 也就是系统的状态将越来越偏离参考定态, 因此参考定态对这样的扰动是不稳定的。

当 $\frac{1}{2} \delta^2 S \leq 0$, $\delta_x P = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) = 0$ 时, 扰动态既不到参考定态, 也不进一步偏离参考定态, 在这种情况下, 参考定态相当于一种临界状态。

在远离平衡的情形, 根据局部平衡假设, 总有 $\delta^2 S < 0$, 但 $\frac{d}{dt}(\delta^2 S)$ 的

正负号无法依靠纯粹的热力学方法来确定, 必须同时研究动力学的详细过程。这意味着, 在近平衡情况下, 不管系统中的动力学机制如何, 发展过程总是单向地趋于平衡态或与平衡态有类似行为的非平衡定态。而远离平衡的系统将随时间发展到哪个极限状态与过程的动力学机制密切相关, 因此不再有一个确定的普适的过程发展规律。尽管如此, 从以上的热力学讨论中, 仍然可以得到一些关于非线性区过程发展的一般趋向: 在处于远离平衡的开放系统中, 通过控制边界条件或其他参数, 可使系统失稳并过渡到与原定态结构完全不同的新的时空有序的稳定态。这种对自然界发展过程比较完整的认识, 有助于人们进一步了解生命起源、生物进化等复杂问题的奥秘, 也有助于人们深入认识宏观过程不可逆的本质及其作用。

7.4.7 应用

非平衡态热力学已经应用于扩散、热传导、动电效应、热电效应、化学反应、生物能力学等许多领域, 随着非平衡态热力学理论的不完善和成熟, 应用前景必将更加广阔。以下介绍几个应用实例。

1. 化学反应的耦合

若封闭系统中只存在一种化学反应, 据式 (7-181) 可知系统的熵产为 $d_i S = \frac{A}{T} d\epsilon > 0$; 熵产率为 $\frac{d_i S}{dt} = \frac{A}{T} \frac{d\epsilon}{dt} > 0$ 。

若系统中同时存在 r 个反应, 则有

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \sum_j A_j \frac{d\epsilon_j}{dt} > 0 \quad (7-201)$$

式中, A_j/T 是第 j 个反应的广义力, $\nu_j = d\epsilon_j/dt$ 是第 j 个反应的反应速率。上式表明, 系统中 r 个反应进行时, 各反应的力和流的乘积之和必须大于零, 但没有要求每一项都大于零。实际上有些项可以是负的, 只要各项总和符合第二定律要求式 (7-201) 就行了。例如, 当系统中有两个反应时, 可能会出现下述情况

$$A_1 \nu_1 < 0; A_2 \nu_2 > 0$$

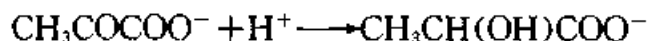
但

$$A_1 \nu_1 + A_2 \nu_2 > 0$$

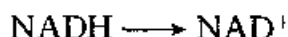
像这样的两个反应称为耦合反应。耦合反应中必有一种物质是两个反应共同涉及的, 该物质称为耦合物质。

耦合反应中的反应 1, 因 $A_1 \nu_1 < 0$ 本来是不可能发生的, 但因反应 2 的 $A_2 \nu_2 > 0$ 且 $A_1 \nu_1 + A_2 \nu_2 > 0$, 耦合物质将反应 2 的熵产抵偿反应 1 的负熵, 使反应 1 沿着与其本身亲和势规定的相反方向进行成为可能。在生物系统中需要

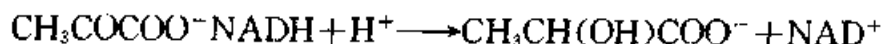
通过多种反应来实现一系列功能：如蛋白质合成，肌肉伸缩，物质主动运输等等，这些反应都是 $\Delta\mu < 0$ ，需要和其他反应耦合，才能进行。例如，许多生物体的一个新陈代谢反应是 $\text{CH}_3\text{COCOO}^-$ 离子在水溶液中还原成乳酸根 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ 离子



但这个反应的 $dS/dt < 0$ ，只能沿箭头所指的相反方向进行。然而乳酸酯去氢酶能将这一反应与一种 NADH 的还原式物质被氧化为氧化式 NAD^+ 物质的反应相互耦合。后一种氧化反应



是 $dS/dt > 0$ 在热力学上高度可能的反应。两个反应耦合，使反应按以下总反应的方向进行



这表明由于酶的耦合作用， $\text{CH}_3\text{COCOO}^-$ 离子的还原反应得以实现。

2. 扩散和化学反应的定态耦合

设有一个敞开系统，内部有三种组分 M，N 和 O，假定组分 M 和 N 之间发生如下的化学反应， $\text{M} \rightleftharpoons \text{N}$ ，O 是惰性组分不参加任何反应。所有组分可以与环境交换， X_i/T 表示第 i 组分在和环境间交换过程中的推动力，并假定交换流和推动力之间满足线性唯象关系。系统内部的化学反应并不远离化学平衡，也满足线性唯象关系。但组分交换过程和化学过程不通过唯象系数发生耦合。因此有

$$\begin{aligned} J_{M,e} &= L_{11}X_M/T + L_{12}X_N/T + L_{13}X_O/T \\ J_{N,e} &= L_{21}X_M/T + L_{22}X_N/T + L_{23}X_O/T \\ J_{O,e} &= L_{31}X_M/T + L_{32}X_N/T + L_{33}X_O/T \\ \nu &= L \cdot A/T \end{aligned} \quad (7-202)$$

其中， $J_{i,e} = d_n/dt$ 代表第 i 组分在系统和环境间的交换流。 $\nu = d\varepsilon/dt$ 代表系统内部 M 和 N 间化学反应的速率， A/T 为该反应的广义力。当所有过程使系统达定态时，应有

$$\begin{aligned} J_M &= J_{M,e} - \nu = 0 \\ J_N &= J_{N,e} + \nu = 0 \\ J_O &= J_{O,e} = 0 \end{aligned} \quad (7-203)$$

将式 (7-203) 代入式 (7-202) 得

$$\left. \begin{aligned} L_{11}X_M/T + L_{12}X_N/T + L_{13}X_O/T &= \nu \\ L_{21}X_M/T + L_{22}X_N/T + L_{23}X_O/T &= -\nu \\ L_{31}X_M/T + L_{32}X_N/T + L_{33}X_O/T &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (7-204)$$

于是在定态有

$$\frac{X_O}{T} = \frac{D_O}{D} \nu \quad (7-205)$$

$$\frac{X_M}{T} = \frac{D_M}{D} \nu \quad (7-206)$$

其中

$$D_O = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & 1 \\ L_{21} & L_{22} & -1 \\ L_{31} & L_{32} & 0 \end{vmatrix}, D_M = \begin{vmatrix} 1 & L_{12} & L_{13} \\ 1 & L_{22} & L_{23} \\ 1 & L_{32} & L_{33} \end{vmatrix}, D = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{vmatrix}$$

据 7.4.4 节讨论, 为保证熵产是正的, 要求由唯象系数 L_{ij} 组成的行列式 D 必须是正的。但 D_O 和 D_M 在系统总熵产保持正值的前提下是可正可负的。例如当 D_M 为负时, 由式 (7-206) 可知, 定态时组分 M 在系统和环境间的交换过程的推动力是负的; 而由式 (7-203) 的第一个式子可知此时组分 M 的交换流是正的。这意味组分 M 逆着其浓度减小的方向流动, 显然这种情况是由物质交换过程和化学反应在定态的耦合引起的。如果没有化学反应过程的话, 就不可能发生组分 M 的逆向流动。这种并不出现在唯象关系中的耦合称为定态耦合。定态时组分可以逆着浓度梯度减小的方向流动的现象称为活性扩散。活性扩散过程在生物过程中起着重要作用。人们常常发现, 生物体中某些元素的浓度远远高于环境中这些元素的浓度, 但生物体仍能不断地从环境吸收这些元素。

由式 (7-205) 可知, 虽然组分 O 不参加化学反应, 但系统和环境间交换过程的推动力可以为非零。而从式 (7-203) 的最后一个式子可知定态时 O 组分的交换流为零。这意味系统和环境间可维持组分 O 的恒定的浓度差, 而不产生流, 并且这种浓度差的大小取决于与它本身并不参与的 M 和 N 之间的化学反应的速率, 这又是定态耦合的一种体现。

以上的分析表明, 解决非平衡态线性区不可逆过程的步骤可归纳为: 写出力和流之间的线性方程, 利用 Onsager 关系减少唯象系数的数目; 分析过程的物理效应, 求出经验常数与唯象系数之间的关系; 进而得到经验常数之间的联系。这样, 可透过实验现象, 对不可逆过程的本质有一个更深刻的认识。

参 考 文 献

- [1] Hoory, S. E., Prausnitz, J. M., Chem. Eng. Sci., 1967, 22, 1025
- [2] Robinson, R. A. and Stokes R. H., Electrolyte Solutions, 2nd Ed., London, Butterworths, 1970
- [3] Pitzer, K. S., J. Phys. Chem., 1973, 77, 268
- [4] Pitzer, K. S., and Mayorga G., 1973, J. Phys. Chem., 77, 2300

- [5] Chen, C. -C. , Britt, H. I. , Boston, J. F. and Evans, L. B. , *AIChE J.* , 1982, 28; 588
- [6] Chen, C. -C. , and Evans, L. B. , *AIChE J.* , 1986, 32; 444
- [7] Sander, B. , Fredenslund, A. and Rasmussen, P. , *Chem. Eng. Sci.* , 1986, 41; 1171
- [8] Haghtalab, A. and Vera J. H. , *AIChE J.* , 1988, 34; 803
- [9] Liu, Y. , Harvey A. H. and Prausnitz J. M. , *Chem. Eng. Comm.* , 1989, 77; 43
- [10] Lang, W. , *Fluid phase Equilibria*, 1996, 114; 123-133
- [11] Schumpe, A. , Quicker, G. *Adv. In Biochem. Eng.* , 24; 1-38
- [12] Silkenbaumer, D. , B. Rumpf and Lichtenthaler, R. N. , *Ind. Eng. Chem. Res* 1998, 37; 3133
- [13] 黄子卿. 电解质溶液理论导论. 修订版. 北京: 科学出版社, 1983
- [14] 胡英. 近代化工热力学-应用研究的新进展, 上海: 上海科学技术文献出版社, 1994
- [15] 朱步瑶, 赵振国. 界面化学基础. 北京: 化学工业出版社, 1996
- [16] 李如生. 非平衡态热力学和耗散结构. 北京: 清华大学出版社, 1986
- [17] 郑重知. 不可逆热力学及现代反应动力学导论. 北京: 高等教育出版社, 1987
- [18] Prausnitz, J. M. , Lichtenthaler R. N. and de Azevedo E. G. . *Molecular thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3rd Ed. Prentice-Hall PTR. 1999

附录

附录 A 纯物质的物理性质表

A-1 正常沸点、临界参数和偏心因子

物 质	T_b/K ①	T_c/K	P_c/MPa	Z_c	ω
甲烷	111.63	190.58	4.604	0.228	0.011
乙烷	184.55	305.33	4.870	0.284	0.099
丙烷	231.05	369.85	4.249	0.280	0.152
正丁烷	272.65	425.40	3.797	0.274	0.193
异丁烷	261.30	408.10	3.648	0.283	0.176
丙烯	225.46	364.80	4.610	0.275	0.148
苯	353.24	562.16	4.898	0.271	0.211
甲苯	383.78	591.79	4.104	0.264	0.264
甲醇	337.70	512.64	8.092	0.224	0.564
乙醇	351.44	516.25	6.379	0.240	0.635
丙酮	329.35	508.10	4.700	0.232	0.309
Ar	87.3	150.8	4.235	0.291	-0.004
O ₂	90.18	154.58	5.043	0.289	0.019
N ₂	77.35	126.15	3.394	0.287	0.045
H ₂	20.39	33.19	1.297	0.305	-0.220
CO ₂	185.10	304.19	7.381	0.274	0.225
H ₂ O	373.15	647.30	22.064	0.230	0.344
NH ₃	239.82	405.45	11.318	0.242	0.255
R12 (CCl ₂ F ₂)	243.40	385.00	4.124	0.280	0.176
R22 (CHClF ₂)	232.40	369.20	4.975	0.267	0.215

① 正常沸点。

A-2 Antoine 方程常数

(1) 常数和温度范围

物 质	常 数			温度范围	
	A	B	C	T_{min}	T_{max}
甲烷	6.3015	897.84	-7.16	93	120
乙烷	6.7709	1520.15	-16.76	130	230
丙烷	6.8635	1892.47	-24.33	180	280

续表

物 质	常 数			温度范围	
	A	B	C	T_{\min}	T_{\max}
正丁烷	6.8146	2151.63	-36.24	220	310
异丁烷	6.5253	1989.35	-36.31	210	310
丙烯	6.8012	1821.01	-24.90	180	270
苯	6.9419	2769.42	-53.26	300	400
甲苯	7.0580	3076.65	-54.65	330	430
甲醇	9.4138	3477.90	-40.53	290	380
乙醇	9.6417	3615.06	-48.60	300	380
异丙醇	9.7702	3640.20	-53.54	273	374
丙醇	7.5917	2850.59	-40.82	290	370
O ₂	6.4847	734.55	-6.45	190	230
N ₂	6.0296	588.72	-6.60	54	90
H ₂	4.7105	164.90	3.19	14	25
CO ₂	4.7443	3103.39	-0.16	154	204
H ₂ O	9.3876	3826.36	-45.47	290	500
NH ₃	8.2674	2227.37	-28.74	200	270
R12 (CCl ₂ F ₂)					
R22 (CHClF ₂)	25.5602	1704.80	-41.30	225	240

(2) 方程

$$\ln p^s = A - \frac{B}{C+T} \quad (p^s, \text{MPa}; T, K)$$

A-3 修正的 Rackett 方程

(1) 常数

物 质	α	β	物 质	α	β
甲烷	0.2884	0.0016	丙酮	0.2429	0.0046
乙烷	0.2814	-0.0016	O ₂	0.2904	-0.0027
丙烷	0.2758	0.0005	N ₂	0.2907	-0.0034
正丁烷	0.2726	0.0003	H ₂	0.3133	0.0155
异丁烷	0.2820	0.0000	CO ₂	0.2747	-0.0118
丙烯	0.2786	-0.0036	H ₂ O	0.2251	0.0321
苯	0.2697	-0.0003	NH ₃	0.2463	0.0027
甲苯	0.2645	-0.0003	R12(CCl ₂ F ₂)	0.2800	0.0000
甲醇	0.2273	0.0219	R22(CHClF ₂)	0.2670	0.0000
乙醇	0.2437	0.0244			

(2) 方程

$$V^s = (RT_c/p_c) [\alpha + \beta(1-T_r)]^{1+\alpha-T_r^{2/7}}$$

A-4 理想气体摩尔热容

(1) 常数

物 质	a	b	c	d
甲烷	2.328×10^1	3.520×10^{-2}	3.270×10^{-5}	-1.836×10^{-8}
乙烷	8.582	1.669×10^{-1}	-5.779×10^{-5}	4.851×10^{-9}
丙烷	1.837	2.816×10^{-1}	-1.319×10^{-4}	2.316×10^{-8}
正丁烷	1.034×10^1	3.354×10^{-1}	-1.203×10^{-4}	1.394×10^{-9}
异丁烷	-5.677	4.112×10^{-1}	-2.287×10^{-4}	5.102×10^{-8}
丙烯	8.256	2.174×10^{-1}	-9.692×10^{-5}	1.548×10^{-8}
苯	-3.283×10^1	4.711×10^{-1}	-3.005×10^{-4}	7.253×10^{-8}
甲苯	-2.742×10^1	5.343×10^{-1}	-3.183×10^{-4}	7.205×10^{-8}
甲醇	2.114×10^1	7.084×10^{-2}	2.586×10^{-5}	-2.850×10^{-8}
乙醇	1.332×10^1	1.971×10^{-1}	-6.454×10^{-5}	-5.224×10^{-9}
丙酮	1.352×10^1	2.386×10^{-1}	-1.057×10^{-4}	1.606×10^{-8}
O ₂	2.866×10^1	-2.380×10^{-3}	2.008×10^{-5}	-1.150×10^{-8}
N ₂	3.081×10^1	-1.255×10^{-2}	2.575×10^{-5}	-1.133×10^{-8}
H ₂	2.836×10^1	4.943×10^{-4}	-9.201×10^{-6}	6.142×10^{-9}
CO ₂	1.973×10^1	7.356×10^{-2}	-5.618×10^{-5}	1.722×10^{-8}
H ₂ O	3.224×10^1	1.908×10^{-3}	1.057×10^{-5}	-3.602×10^{-9}
NH ₃	2.873×10^1	1.798×10^{-2}	2.394×10^{-5}	-1.424×10^{-8}
R12 (CCl ₂ F ₂)	3.155×10^1	1.779×10^{-1}	-1.506×10^{-4}	4.335×10^{-8}
R22 (CHClF ₂)	1.727×10^1	1.616×10^{-1}	-1.168×10^{-4}	3.053×10^{-8}

(2) 方程

$$C_p^{\text{ig}} = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (C_p^{\text{ig}} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}); T/\text{K})$$

适用的温度范围: $250\text{K} < T < 1500\text{K}$

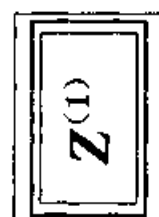
附录 B 三参数对应态普遍化热力学性质表

性 质 表	计 算 式
B-1 压缩因子	$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)}$
B-2 焓	$-\frac{H-H^{\text{ig}}}{RT} = -\left(\frac{H-H^{\text{ig}}}{RT}\right)^{(0)} - \omega \left(\frac{H-H^{\text{ig}}}{RT}\right)^{(1)}$
B-3 熵	$-\frac{S-S_{p_0=p}^{\text{ig}}}{R} = -\left(\frac{S-S_{p_0=p}^{\text{ig}}}{R}\right)^{(0)} - \omega \left(\frac{S-S_{p_0=p}^{\text{ig}}}{R}\right)^{(1)}$
B-4 逸度	$\lg\left(\frac{f}{p}\right) = \lg\left(\frac{f}{p}\right)^{(0)} + \omega \lg\left(\frac{f}{p}\right)^{(1)}$
B-5 等压热容	$\frac{C-C_p^{\text{ig}}}{R} = \left(\frac{C-C_p^{\text{ig}}}{R}\right)^{(0)} + \omega \left(\frac{C-C_p^{\text{ig}}}{R}\right)^{(1)}$

B-1 压缩因子

T_r	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.30	-0.0008	-0.0040	-0.0081	-0.0151	-0.0323	-0.0484	-0.0645	-0.0806	-0.0966	-0.1207	-0.1608	-0.2407	-0.3996	-0.5572	-0.7915
0.35	-0.0009	-0.0046	-0.0093	-0.0185	-0.0370	-0.0554	-0.0738	-0.0921	-0.1105	-0.1379	-0.1834	-0.2738	-0.4523	-0.6279	-0.8863
0.40	-0.0010	-0.0048	-0.0095	-0.0190	-0.0380	-0.0570	-0.0758	-0.0946	-0.1134	-0.1414	-0.1879	-0.2799	-0.4603	-0.6365	-0.8936
0.45	-0.0009	-0.0047	-0.0094	-0.0187	-0.0374	-0.0560	-0.0745	-0.0929	-0.1113	-0.1387	-0.1840	-0.2734	-0.4475	-0.6162	-0.8606
0.50	-0.0009	-0.0045	-0.0090	-0.0181	-0.0360	-0.0539	-0.0716	-0.0893	-0.1069	-0.1330	-0.1762	-0.2611	-0.4253	-0.5831	-0.8099
0.55	-0.0314	-0.0043	-0.0086	-0.0172	-0.0343	-0.0513	-0.0682	-0.0849	-0.1015	-0.1263	-0.1669	-0.2465	-0.3991	-0.5446	-0.7521
0.60	-0.0205	-0.0041	-0.0082	-0.0164	-0.0326	-0.0487	-0.0646	-0.0803	-0.0960	-0.1192	-0.1572	-0.2312	-0.3718	-0.5047	-0.6929
0.65	-0.0137	-0.0072	-0.0078	-0.0156	-0.0309	-0.0461	-0.0611	-0.0759	-0.0906	-0.1123	-0.1476	-0.2160	-0.3447	-0.4653	-0.6346
0.70	-0.0093	-0.0057	-0.0161	-0.0148	-0.0294	-0.0438	-0.0579	-0.0718	-0.0855	-0.1057	-0.1385	-0.2013	-0.3184	-0.4270	-0.5785
0.75	-0.0064	-0.0039	-0.0144	-0.0143	-0.0282	-0.0417	-0.0550	-0.0681	-0.0808	-0.0996	-0.1298	-0.1872	-0.2929	-0.3901	-0.5250
0.80	-0.0044	-0.0028	-0.0160	-0.0160	-0.0272	-0.0401	-0.0526	-0.0648	-0.0767	-0.0940	-0.1217	-0.1736	-0.2682	-0.3545	-0.4740
0.85	-0.0029	-0.0152	-0.0319	-0.0715	-0.0268	-0.0391	-0.0509	-0.0622	-0.0731	-0.0888	-0.1138	-0.1602	-0.2439	-0.3201	-0.4254
0.90	-0.0019	-0.0099	-0.0205	-0.0442	-0.1118	-0.0396	-0.0503	-0.0604	-0.0701	-0.0840	-0.1059	-0.1463	-0.2195	-0.2862	-0.3788
0.93	-0.0015	-0.0075	-0.0154	-0.0326	-0.0763	-0.1662	-0.0514	-0.0602	-0.0687	-0.0810	-0.1007	-0.1374	-0.2045	-0.2661	-0.3516
0.95	-0.0012	-0.0062	-0.0126	-0.0262	-0.0589	-0.1110	-0.0540	-0.0607	-0.0678	-0.0788	-0.0967	-0.1310	-0.1943	-0.2526	-0.3339
0.97	-0.0010	-0.0050	-0.0101	-0.0208	-0.0450	-0.0770	-0.1647	-0.0623	-0.0669	-0.0759	-0.0921	-0.1240	-0.1837	-0.2391	-0.3163
0.98	-0.0009	-0.0044	-0.0090	-0.0184	-0.0390	-0.0641	-0.1100	-0.0641	-0.0661	-0.0740	-0.0893	-0.1202	-0.1783	-0.2322	-0.3075
0.99	-0.0008	-0.0039	-0.0079	-0.0161	-0.0335	-0.0531	-0.0796	-0.0680	-0.0646	-0.0715	-0.0861	-0.1162	-0.1728	-0.2254	-0.2989
1.00	-0.0007	-0.0034	-0.0069	-0.0140	-0.0285	-0.0435	-0.0588	-0.0792	-0.0809	-0.0878	-0.0924	-0.1118	-0.1672	-0.2185	-0.2902
1.01	-0.0006	-0.0030	-0.0060	-0.0120	-0.0240	-0.0351	-0.0429	-0.0523	-0.0473	-0.0621	-0.0778	-0.1072	-0.1615	-0.2116	-0.2816
1.02	-0.0005	-0.0026	-0.0051	-0.0102	-0.0198	-0.0277	-0.0303	-0.0362	-0.0227	-0.0524	-0.0722	-0.1021	-0.1556	-0.2047	-0.2731
1.05	-0.0003	-0.0015	-0.0029	-0.0054	-0.0092	-0.0097	-0.0032	-0.0220	-0.1059	-0.0451	-0.0432	-0.0838	-0.1370	-0.1835	-0.2476
1.10	0.0000	0.0000	0.0001	0.0007	0.0038	0.0106	0.0236	0.0476	0.0897	0.1630	0.0698	-0.0373	-0.1021	-0.1469	-0.2056
1.15	0.0002	0.0011	0.0023	0.0052	0.0127	0.0237	0.0396	0.0625	0.0943	0.1548	0.1667	0.0332	-0.0611	-0.1084	-0.1642
1.20	0.0004	0.0019	0.0040	0.0084	0.0190	0.0326	0.0499	0.0719	0.0991	0.1477	0.1990	0.1095	-0.0141	-0.0678	-0.1231
1.30	0.0006	0.0030	0.0061	0.0125	0.0267	0.0429	0.0612	0.0819	0.1048	0.1420	0.1991	0.2079	0.0875	0.0176	-0.0423
1.40	0.0007	0.0036	0.0072	0.0147	0.0306	0.0477	0.0661	0.0857	0.1063	0.1383	0.1894	0.2397	0.1737	0.1008	0.0350
1.50	0.0008	0.0039	0.0078	0.0158	0.0323	0.0497	0.0677	0.0864	0.1055	0.1345	0.1806	0.2433	0.2309	0.1717	0.1058
1.60	0.0008	0.0040	0.0080	0.0162	0.0330	0.0501	0.0677	0.0855	0.1035	0.1303	0.1729	0.2381	0.2631	0.2255	0.1673
1.70	0.0008	0.0040	0.0081	0.0163	0.0329	0.0497	0.0667	0.0838	0.1008	0.1259	0.1558	0.2305	0.2788	0.2628	0.2179
1.80	0.0008	0.0040	0.0081	0.0162	0.0325	0.0488	0.0652	0.0816	0.0978	0.1216	0.1593	0.2224	0.2846	0.2871	0.2576
1.90	0.0008	0.0040	0.0079	0.0159	0.0318	0.0477	0.0635	0.0792	0.0947	0.1173	0.1532	0.2144	0.2848	0.3017	0.2876
2.00	0.0008	0.0039	0.0078	0.0155	0.0310	0.0464	0.0617	0.0767	0.0916	0.1133	0.1476	0.2069	0.2820	0.3097	0.3096
2.20	0.0007	0.0037	0.0074	0.0147	0.0293	0.0437	0.0580	0.0719	0.0857	0.1057	0.1374	0.1932	0.2720	0.3135	0.3355
2.40	0.0007	0.0035	0.0070	0.0139	0.0276	0.0411	0.0544	0.0675	0.0803	0.0989	0.1285	0.1812	0.2602	0.3089	0.3459
2.60	0.0007	0.0033	0.0066	0.0131	0.0260	0.0387	0.0512	0.0634	0.0754	0.0929	0.1207	0.1706	0.2484	0.3009	0.3475
2.80	0.0006	0.0031	0.0062	0.0124	0.0245	0.0365	0.0483	0.0598	0.0711	0.0876	0.1138	0.1613	0.2372	0.2915	0.3443
3.00	0.0006	0.0029	0.0059	0.0117	0.0232	0.0345	0.0456	0.0565	0.0672	0.0828	0.1076	0.1529	0.2268	0.2817	0.3385
3.50	0.0005	0.0026	0.0052	0.0103	0.0204	0.0303	0.0401	0.0497	0.0591	0.0728	0.0949	0.1356	0.2042	0.2584	0.3194
4.00	0.0005	0.0023	0.0046	0.0091	0.0182	0.0270	0.0357	0.0443	0.0527	0.0651	0.0849	0.1219	0.1857	0.2378	0.2964

P

T_r

	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.30	0.0029	0.0145	0.0290	0.0579	0.1158	0.1737	0.2315	0.2892	0.3470	0.4335	0.5775	0.8648	1.4366	2.0048	2.8507
0.35	0.0026	0.0130	0.0261	0.0522	0.1043	0.1564	0.2084	0.2604	0.3123	0.3901	0.5195	0.7775	1.2902	1.7987	2.5539
0.40	0.0024	0.0119	0.0239	0.0477	0.0953	0.1429	0.1904	0.2379	0.2853	0.3563	0.4744	0.7095	1.1758	1.6373	2.3211
0.45	0.0022	0.0110	0.0221	0.0442	0.0882	0.1322	0.1762	0.2200	0.2638	0.3294	0.4384	0.6551	1.0841	1.5077	2.1338
0.50	0.0021	0.0103	0.0207	0.0413	0.0825	0.1236	0.1647	0.2056	0.2465	0.3077	0.4092	0.6110	1.0094	1.4017	1.9801
0.55	0.0020	0.0098	0.0195	0.0390	0.0778	0.1166	0.1553	0.1939	0.2327	0.2899	0.3853	0.5747	0.9475	1.3137	1.8520
0.60	0.0019	0.0093	0.0186	0.0371	0.0741	0.1109	0.1476	0.1842	0.2207	0.2753	0.3657	0.5446	0.8959	1.2398	1.7440
0.65	0.0018	0.0091	0.0183	0.0366	0.0710	0.1063	0.1415	0.1765	0.2113	0.2634	0.3495	0.5197	0.8526	1.1773	1.6519
0.70	0.0017	0.0090	0.0181	0.0364	0.0687	0.1027	0.1366	0.1703	0.2038	0.2538	0.3364	0.4991	0.8161	1.1241	1.5729
0.75	0.0016	0.0089	0.0180	0.0362	0.0670	0.1001	0.1330	0.1656	0.1981	0.2464	0.3260	0.4823	0.7854	1.0787	1.5047
0.80	0.0015	0.0088	0.0179	0.0360	0.0661	0.0985	0.1307	0.1626	0.1942	0.2411	0.3182	0.4690	0.7598	1.0400	1.4456
0.85	0.0014	0.0087	0.0178	0.0359	0.0651	0.0983	0.1301	0.1614	0.1924	0.2382	0.3132	0.4591	0.7388	1.0071	1.3943
0.90	0.0013	0.0086	0.0177	0.0358	0.0641	0.0980	0.1295	0.1606	0.1916	0.2373	0.3114	0.4527	0.7220	0.9793	1.3496
0.95	0.0012	0.0085	0.0176	0.0357	0.0631	0.0977	0.1290	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.7138	0.9648	1.3257
0.97	0.0011	0.0084	0.0175	0.0356	0.0620	0.0974	0.1289	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.7092	0.9561	1.3108
0.98	0.0010	0.0083	0.0174	0.0355	0.0619	0.0973	0.1288	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.7052	0.9480	1.2968
0.99	0.0009	0.0082	0.0173	0.0354	0.0618	0.0972	0.1287	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.7018	0.9406	1.2835
1.00	0.0008	0.0081	0.0172	0.0353	0.0617	0.0971	0.1286	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.7004	0.9372	1.2772
1.01	0.0007	0.0080	0.0171	0.0352	0.0616	0.0970	0.1285	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6991	0.9339	1.2710
1.02	0.0006	0.0079	0.0170	0.0351	0.0615	0.0969	0.1284	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6980	0.9307	1.2650
1.05	0.0005	0.0078	0.0169	0.0350	0.0614	0.0968	0.1283	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6956	0.9222	1.2481
1.10	0.0004	0.0077	0.0168	0.0349	0.0613	0.0967	0.1282	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6950	0.9110	1.2232
1.15	0.0003	0.0076	0.0167	0.0348	0.0612	0.0966	0.1281	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6942	0.9033	1.2021
1.20	0.0002	0.0075	0.0166	0.0347	0.0611	0.0965	0.1280	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6934	0.8990	1.1844
1.30	0.0001	0.0074	0.0165	0.0346	0.0610	0.0964	0.1279	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6926	0.8958	1.1580
1.40	0.0000	0.0073	0.0164	0.0345	0.0609	0.0963	0.1278	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6918	0.8927	1.1419
1.50	0.0000	0.0072	0.0163	0.0344	0.0608	0.0962	0.1277	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6910	0.8897	1.1339
1.60	0.0000	0.0071	0.0162	0.0343	0.0607	0.0961	0.1276	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6902	0.8867	1.1320
1.70	0.0000	0.0070	0.0161	0.0342	0.0606	0.0960	0.1275	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6894	0.8837	1.1303
1.80	0.0000	0.0069	0.0160	0.0341	0.0605	0.0959	0.1274	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6886	0.8807	1.1286
1.90	0.0000	0.0068	0.0159	0.0340	0.0604	0.0958	0.1273	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6878	0.8778	1.1269
2.00	0.0000	0.0067	0.0158	0.0339	0.0603	0.0957	0.1272	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6870	0.8749	1.1252
2.20	0.0000	0.0066	0.0157	0.0338	0.0602	0.0956	0.1271	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6862	0.8720	1.1235
2.40	0.0000	0.0065	0.0156	0.0337	0.0601	0.0955	0.1270	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6854	0.8691	1.1218
2.60	0.0000	0.0064	0.0155	0.0336	0.0600	0.0954	0.1269	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6846	0.8662	1.1201
2.80	0.0000	0.0063	0.0154	0.0335	0.0599	0.0953	0.1268	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6838	0.8633	1.1184
3.00	0.0000	0.0062	0.0153	0.0334	0.0598	0.0952	0.1267	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6830	0.8604	1.1167
3.50	0.0000	0.0061	0.0152	0.0333	0.0597	0.0951	0.1266	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6822	0.8575	1.1150
4.00	0.0000	0.0060	0.0151	0.0332	0.0596	0.0950	0.1265	0.1600	0.1910	0.2367	0.3104	0.4507	0.6814	0.8546	1.1133

B-2 焓

T_c	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.30	6.045	6.043	6.040	6.034	6.022	6.011	5.999	5.987	5.975	5.957	5.927	5.888	5.748	5.628	5.446
0.35	5.906	5.904	5.901	5.895	5.882	5.870	5.858	5.845	5.833	5.814	5.783	5.721	5.595	5.469	5.278
0.40	5.763	5.761	5.757	5.751	5.738	5.726	5.713	5.700	5.687	5.668	5.636	5.572	5.442	5.311	5.113
0.45	5.615	5.612	5.609	5.603	5.590	5.577	5.564	5.551	5.538	5.519	5.486	5.420	5.288	5.154	4.950
0.50	5.465	5.462	5.459	5.453	5.440	5.427	5.414	5.401	5.388	5.369	5.336	5.270	5.135	4.999	4.791
0.55	0.032	5.312	5.309	5.303	5.290	5.277	5.265	5.252	5.239	5.220	5.187	5.121	4.986	4.849	4.638
0.60	0.027	5.162	5.159	5.153	5.141	5.129	5.116	5.104	5.091	5.073	5.041	4.976	4.842	4.704	4.492
0.65	0.023	0.118	5.008	5.002	4.991	4.980	4.968	4.956	4.945	4.927	4.896	4.833	4.702	4.565	4.353
0.70	0.020	0.101	0.213	4.848	4.839	4.828	4.818	4.808	4.797	4.781	4.752	4.693	4.566	4.432	4.221
0.75	0.017	0.088	0.183	4.687	4.679	4.672	4.664	4.655	4.646	4.632	4.607	4.554	4.434	4.303	4.095
0.80	0.015	0.078	0.160	4.545	4.537	4.530	4.522	4.514	4.505	4.492	4.467	4.413	4.303	4.178	3.974
0.85	0.014	0.069	0.141	4.403	4.395	4.388	4.380	4.372	4.363	4.350	4.325	4.271	4.161	4.036	3.837
0.90	0.012	0.062	0.126	4.261	4.253	4.246	4.238	4.230	4.221	4.208	4.183	4.129	4.019	3.894	3.695
0.93	0.011	0.058	0.118	4.119	4.111	4.104	4.096	4.088	4.079	4.066	4.041	3.987	3.877	3.752	3.553
0.95	0.011	0.056	0.113	4.025	4.017	4.010	4.002	3.994	3.985	3.972	3.947	3.893	3.783	3.658	3.459
0.97	0.011	0.054	0.109	3.931	3.923	3.916	3.908	3.899	3.890	3.877	3.852	3.798	3.688	3.563	3.364
0.98	0.010	0.053	0.107	3.837	3.829	3.822	3.814	3.805	3.796	3.783	3.758	3.704	3.594	3.469	3.270
0.99	0.010	0.052	0.105	3.743	3.735	3.728	3.720	3.711	3.702	3.689	3.664	3.610	3.500	3.375	3.176
1.00	0.010	0.051	0.103	3.649	3.641	3.634	3.626	3.617	3.608	3.595	3.570	3.516	3.406	3.281	3.082
1.01	0.010	0.050	0.101	3.555	3.547	3.540	3.532	3.523	3.514	3.501	3.476	3.422	3.312	3.187	2.988
1.02	0.010	0.049	0.099	3.461	3.453	3.446	3.438	3.429	3.420	3.407	3.382	3.328	3.218	3.093	2.894
1.05	0.009	0.046	0.094	3.367	3.359	3.352	3.344	3.335	3.326	3.313	3.288	3.234	3.124	3.000	2.801
1.10	0.008	0.042	0.086	3.273	3.265	3.258	3.250	3.241	3.232	3.219	3.194	3.140	3.030	2.905	2.706
1.15	0.008	0.039	0.079	3.179	3.171	3.164	3.156	3.147	3.138	3.125	3.100	3.046	2.936	2.811	2.612
1.20	0.007	0.036	0.073	3.085	3.077	3.070	3.062	3.053	3.044	3.031	3.006	2.952	2.842	2.717	2.518
1.30	0.006	0.031	0.063	2.991	2.983	2.976	2.968	2.959	2.950	2.937	2.912	2.858	2.748	2.623	2.424
1.40	0.005	0.027	0.055	2.897	2.889	2.882	2.874	2.865	2.856	2.843	2.818	2.764	2.654	2.529	2.330
1.50	0.005	0.024	0.048	2.803	2.795	2.788	2.780	2.771	2.762	2.749	2.724	2.670	2.560	2.435	2.236
1.60	0.004	0.021	0.043	2.709	2.701	2.694	2.686	2.677	2.668	2.655	2.630	2.576	2.466	2.341	2.142
1.70	0.004	0.019	0.038	2.615	2.607	2.600	2.592	2.583	2.574	2.561	2.536	2.482	2.372	2.247	2.048
1.80	0.003	0.017	0.034	2.521	2.513	2.506	2.498	2.489	2.480	2.467	2.442	2.388	2.278	2.153	1.954
1.90	0.003	0.015	0.031	2.427	2.419	2.412	2.404	2.395	2.386	2.373	2.348	2.294	2.184	2.059	1.860
2.00	0.003	0.014	0.028	2.333	2.325	2.318	2.310	2.301	2.292	2.279	2.254	2.200	2.090	1.965	1.766
2.20	0.002	0.012	0.023	2.139	2.131	2.124	2.116	2.107	2.098	2.085	2.060	2.006	1.896	1.771	1.572
2.40	0.002	0.010	0.019	1.945	1.937	1.930	1.922	1.913	1.904	1.891	1.866	1.812	1.702	1.577	1.378
2.60	0.002	0.008	0.016	1.751	1.743	1.736	1.728	1.719	1.710	1.697	1.672	1.618	1.508	1.383	1.184
2.80	0.001	0.007	0.014	1.557	1.549	1.542	1.534	1.525	1.516	1.503	1.478	1.424	1.314	1.189	0.990
3.00	0.001	0.006	0.011	1.363	1.355	1.348	1.340	1.331	1.322	1.309	1.284	1.230	1.120	0.995	0.796
3.50	0.001	0.004	0.007	1.169	1.161	1.154	1.146	1.137	1.128	1.115	1.090	1.036	0.926	0.801	0.602
4.00	0.000	0.002	0.005	0.975	0.967	0.960	0.952	0.943	0.934	0.921	0.896	0.842	0.732	0.607	0.408

$$-\left(\frac{H-H^{\text{ig}}}{RT_c}\right)^{(0)}$$

$$T_r \quad P_r$$

	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.30	11.101	11.100	11.098	11.095	11.088	11.081	11.074	11.067	11.061	11.051	11.034	11.001	10.936	10.873	10.782
0.35	10.652	10.651	10.651	10.649	10.646	10.643	10.640	10.637	10.634	10.630	10.623	10.610	10.584	10.561	10.529
0.40	10.120	10.120	10.120	10.120	10.120	10.120	10.120	10.120	10.120	10.120	10.120	10.122	10.127	10.135	10.150
0.45	9.513	9.514	9.514	9.515	9.518	9.520	9.522	9.525	9.527	9.531	9.537	9.550	9.579	9.611	9.663
0.50	8.867	8.868	8.869	8.871	8.875	8.879	8.883	8.887	8.891	8.897	8.908	8.931	8.979	9.030	9.111
0.55	0.080	8.213	8.214	8.216	8.222	8.227	8.232	8.238	8.243	8.252	8.266	8.296	8.359	8.426	8.531
0.60	0.059	7.568	7.570	7.573	7.579	7.585	7.592	7.598	7.605	7.615	7.632	7.668	7.744	7.825	7.950
0.65	0.045	6.947	6.949	6.952	6.959	6.966	6.973	6.980	6.987	6.999	7.018	7.059	7.147	7.239	7.383
0.70	0.034	6.365	6.366	6.369	6.373	6.378	6.383	6.388	6.396	6.408	6.430	6.475	6.573	6.677	6.837
0.75	0.027	5.803	5.806	5.809	5.816	5.824	5.832	5.845	5.868	5.918	6.027	6.147	6.273	6.417	6.577
0.80	0.021	5.266	5.271	5.277	5.285	5.292	5.306	5.330	5.384	5.506	5.632	5.768	5.918	6.077	6.247
0.85	0.017	4.753	4.758	4.763	4.771	4.784	4.810	4.871	5.008	5.149	5.308	5.488	5.688	5.908	6.148
0.90	0.014	4.254	4.258	4.263	4.268	4.275	4.283	4.291	4.300	4.310	4.320	4.330	4.340	4.350	4.360
0.95	0.011	3.737	3.741	3.745	3.750	3.754	3.758	3.763	3.767	3.771	3.775	3.779	3.783	3.787	3.791
0.97	0.010	3.222	3.226	3.230	3.234	3.238	3.242	3.246	3.250	3.254	3.258	3.262	3.266	3.270	3.274
0.98	0.010	2.707	2.711	2.715	2.719	2.723	2.727	2.731	2.735	2.739	2.743	2.747	2.751	2.755	2.759
0.99	0.009	2.192	2.196	2.200	2.204	2.208	2.212	2.216	2.220	2.224	2.228	2.232	2.236	2.240	2.244
1.00	0.009	1.677	1.681	1.685	1.689	1.693	1.697	1.701	1.705	1.709	1.713	1.717	1.721	1.725	1.729
1.01	0.009	1.162	1.166	1.170	1.174	1.178	1.182	1.186	1.190	1.194	1.198	1.202	1.206	1.210	1.214
1.02	0.008	0.647	0.651	0.655	0.659	0.663	0.667	0.671	0.675	0.679	0.683	0.687	0.691	0.695	0.699
1.05	0.007	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037	0.037
1.10	0.006	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030	0.030
1.15	0.005	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
1.20	0.004	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020
1.30	0.003	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013	0.013
1.40	0.002	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008
1.50	0.001	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
1.60	0.000	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
1.70	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.80	-0.000	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001
1.90	-0.001	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003	-0.003
2.00	-0.001	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004	-0.004
2.20	-0.001	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005	-0.005
2.40	-0.001	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006
2.60	-0.001	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006	-0.006
2.80	-0.001	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007
3.00	-0.001	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007	-0.007
3.50	-0.002	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008
4.00	-0.002	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008	-0.008

$$-\left(\frac{H-H^{\text{ig}}}{RT_c}\right)_{(1)}$$

B-3 焓

$T, ^\circ\text{F}$	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.30	11.613	10.008	9.319	8.635	7.961	7.574	7.304	7.099	6.935	6.740	6.497	6.182	5.847	5.683	5.578
0.35	11.185	9.579	8.890	8.205	7.529	7.140	6.869	6.663	6.497	6.299	6.052	5.728	5.376	5.194	5.060
0.40	10.802	9.196	8.506	7.821	7.144	6.755	6.483	6.275	6.109	5.909	5.660	5.330	4.967	4.772	4.619
0.45	10.453	8.847	8.158	7.472	6.795	6.405	6.132	5.924	5.757	5.557	5.306	4.974	4.603	4.401	4.234
0.50	10.137	8.531	7.842	7.156	6.479	6.089	5.816	5.608	5.441	5.240	4.989	4.656	4.282	4.074	3.899
0.55	0.038	8.245	7.555	6.870	6.193	5.803	5.531	5.324	5.157	4.956	4.706	4.373	3.998	3.788	3.607
0.60	0.029	7.983	7.294	6.610	5.933	5.544	5.273	5.066	4.900	4.700	4.451	4.120	3.747	3.537	3.353
0.65	0.023	0.122	7.052	6.368	5.694	5.306	5.036	4.830	4.665	4.467	4.220	3.892	3.523	3.315	3.131
0.70	0.018	0.096	0.206	6.140	5.467	5.082	4.814	4.610	4.446	4.250	4.007	3.684	3.322	3.117	2.935
0.75	0.015	0.078	0.164	5.917	5.248	4.866	4.600	4.399	4.238	4.046	3.807	3.491	3.138	2.939	2.761
0.80	0.013	0.064	0.134	0.294	5.026	4.649	4.388	4.191	4.034	3.846	3.615	3.310	2.970	2.777	2.605
0.85	0.011	0.054	0.111	0.239	4.785	4.418	4.166	3.976	3.825	3.646	3.425	3.135	2.812	2.629	2.463
0.90	0.009	0.046	0.094	0.199	0.463	4.145	3.912	3.738	3.599	3.434	3.231	2.964	2.663	2.491	2.334
0.93	0.008	0.042	0.085	0.179	0.408	0.750	3.723	3.569	3.444	3.295	3.108	2.860	2.577	2.412	2.262
0.95	0.008	0.039	0.080	0.168	0.377	0.671	3.556	3.433	3.326	3.193	3.023	2.790	2.520	2.361	2.215
0.97	0.007	0.037	0.075	0.157	0.350	0.607	3.056	3.259	3.188	3.081	2.932	2.719	2.463	2.312	2.170
0.98	0.007	0.036	0.073	0.153	0.337	0.580	0.971	3.142	3.106	3.019	2.884	2.682	2.436	2.287	2.148
0.99	0.007	0.035	0.071	0.148	0.326	0.555	0.903	2.972	3.010	2.953	2.835	2.646	2.408	2.263	2.126
1.00	0.007	0.034	0.069	0.144	0.315	0.532	0.847	2.167	2.893	2.879	2.780	2.609	2.390	2.239	2.105
1.01	0.007	0.033	0.067	0.139	0.304	0.510	0.799	1.391	2.736	2.798	2.730	2.571	2.352	2.215	2.083
1.02	0.006	0.032	0.065	0.135	0.294	0.491	0.757	1.225	2.495	2.706	2.673	2.533	2.325	2.191	2.062
1.05	0.006	0.030	0.060	0.124	0.267	0.439	0.656	0.965	1.523	2.328	2.483	2.415	2.242	2.121	2.001
1.10	0.005	0.026	0.053	0.108	0.230	0.371	0.537	0.742	1.012	1.557	2.081	2.202	2.104	2.007	1.903
1.15	0.005	0.023	0.047	0.096	0.201	0.319	0.452	0.607	0.790	1.126	1.649	1.968	1.966	1.897	1.810
1.20	0.004	0.021	0.042	0.085	0.177	0.277	0.389	0.512	0.651	0.890	1.308	1.727	1.827	1.789	1.722
1.30	0.003	0.017	0.033	0.068	0.140	0.217	0.298	0.385	0.478	0.628	0.891	1.299	1.554	1.581	1.556
1.40	0.003	0.014	0.027	0.056	0.114	0.174	0.237	0.303	0.372	0.478	0.663	0.990	1.303	1.386	1.402
1.50	0.002	0.011	0.023	0.046	0.094	0.143	0.194	0.246	0.299	0.381	0.520	0.777	1.088	1.208	1.260
1.60	0.002	0.010	0.019	0.039	0.079	0.120	0.162	0.204	0.247	0.312	0.421	0.628	0.913	1.050	1.130
1.70	0.002	0.008	0.017	0.033	0.067	0.102	0.137	0.172	0.208	0.261	0.350	0.519	0.773	0.915	1.013
1.80	0.001	0.007	0.014	0.029	0.058	0.088	0.117	0.147	0.177	0.222	0.296	0.438	0.661	0.799	0.908
1.90	0.001	0.006	0.013	0.025	0.051	0.076	0.102	0.127	0.153	0.191	0.255	0.375	0.570	0.702	0.815
2.00	0.001	0.006	0.011	0.022	0.044	0.067	0.089	0.111	0.134	0.167	0.221	0.325	0.497	0.620	0.733
2.20	0.001	0.004	0.009	0.018	0.035	0.053	0.070	0.087	0.105	0.130	0.172	0.251	0.388	0.492	0.599
2.40	0.001	0.004	0.007	0.014	0.028	0.042	0.056	0.070	0.084	0.104	0.138	0.201	0.311	0.399	0.496
2.60	0.001	0.003	0.006	0.012	0.023	0.035	0.046	0.058	0.069	0.086	0.113	0.164	0.255	0.329	0.416
2.80	0.000	0.002	0.005	0.010	0.020	0.029	0.039	0.048	0.058	0.072	0.094	0.137	0.213	0.277	0.353
3.00	0.000	0.002	0.004	0.008	0.017	0.025	0.033	0.041	0.049	0.061	0.080	0.116	0.181	0.236	0.303
3.50	0.000	0.001	0.003	0.006	0.012	0.017	0.023	0.029	0.034	0.042	0.056	0.081	0.126	0.166	0.216
4.00	0.000	0.001	0.002	0.004	0.009	0.013	0.017	0.021	0.025	0.031	0.041	0.059	0.093	0.123	0.162

$$\left[\frac{S - S_{p_0}^{\text{ig}}}{R} \right]^{(0)}$$

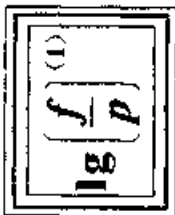
B-1 速度

T_r	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.30	-3.708	-4.402	-4.697	-4.985	-5.261	-5.412	-5.512	-5.584	-5.638	-5.697	-5.759	-5.810	-5.782	-5.679	-5.462
0.35	-2.472	-3.166	-3.451	-3.751	-4.029	-4.183	-4.285	-4.359	-4.416	-4.479	-4.548	-4.611	-4.608	-4.531	-4.352
0.40	-1.566	-2.261	-2.557	-2.847	-3.128	-3.283	-3.387	-3.464	-3.522	-3.588	-3.661	-3.735	-3.752	-3.694	-3.545
0.45	-0.879	-1.574	-1.871	-2.162	-2.444	-2.601	-2.707	-2.784	-2.845	-2.913	-2.990	-3.071	-3.104	-3.062	-2.938
0.50	-0.344	-1.040	-1.336	-1.628	-1.911	-2.070	-2.177	-2.256	-2.317	-2.387	-2.468	-2.555	-2.601	-2.572	-2.468
0.55	-0.008	-0.614	-0.911	-1.204	-1.488	-1.647	-1.755	-1.835	-1.897	-1.969	-2.052	-2.145	-2.201	-2.183	-2.095
0.60	-0.007	-0.269	-0.566	-0.859	-1.144	-1.304	-1.413	-1.494	-1.557	-1.630	-1.715	-1.812	-1.878	-1.869	-1.795
0.65	-0.005	-0.026	-0.283	-0.577	-0.862	-1.023	-1.132	-1.214	-1.278	-1.352	-1.439	-1.539	-1.612	-1.611	-1.549
0.70	-0.004	-0.021	-0.043	-0.341	-0.627	-0.789	-0.899	-0.981	-1.045	-1.120	-1.208	-1.312	-1.391	-1.396	-1.344
0.75	-0.003	-0.017	-0.035	-0.144	-0.430	-0.592	-0.703	-0.785	-0.850	-0.925	-1.015	-1.121	-1.204	-1.215	-1.172
0.80	-0.003	-0.014	-0.029	-0.059	-0.264	-0.426	-0.537	-0.619	-0.684	-0.760	-0.851	-0.958	-1.046	-1.062	-1.026
0.85	-0.002	-0.012	-0.024	-0.049	-0.123	-0.285	-0.396	-0.479	-0.544	-0.620	-0.711	-0.820	-0.911	-0.930	-0.901
0.90	-0.002	-0.010	-0.020	-0.041	-0.086	-0.168	-0.276	-0.359	-0.424	-0.500	-0.591	-0.700	-0.794	-0.817	-0.793
0.93	-0.002	-0.009	-0.018	-0.037	-0.077	-0.122	-0.214	-0.296	-0.361	-0.437	-0.527	-0.637	-0.732	-0.756	-0.735
0.95	-0.002	-0.008	-0.017	-0.035	-0.072	-0.113	-0.176	-0.258	-0.322	-0.398	-0.488	-0.598	-0.693	-0.719	-0.699
0.97	-0.002	-0.008	-0.016	-0.033	-0.067	-0.105	-0.148	-0.206	-0.287	-0.362	-0.452	-0.561	-0.657	-0.683	-0.665
0.98	-0.002	-0.008	-0.016	-0.032	-0.065	-0.101	-0.142	-0.203	-0.270	-0.344	-0.434	-0.543	-0.639	-0.666	-0.649
0.99	-0.001	-0.007	-0.015	-0.031	-0.063	-0.098	-0.137	-0.191	-0.254	-0.328	-0.417	-0.526	-0.622	-0.649	-0.633
1.00	-0.001	-0.007	-0.015	-0.030	-0.061	-0.095	-0.132	-0.176	-0.238	-0.312	-0.401	-0.509	-0.605	-0.633	-0.617
1.01	-0.001	-0.007	-0.014	-0.029	-0.059	-0.091	-0.127	-0.168	-0.224	-0.297	-0.385	-0.493	-0.589	-0.617	-0.602
1.02	-0.001	-0.007	-0.014	-0.028	-0.057	-0.088	-0.122	-0.161	-0.210	-0.282	-0.370	-0.477	-0.573	-0.601	-0.588
1.05	-0.001	-0.006	-0.013	-0.025	-0.052	-0.080	-0.110	-0.143	-0.180	-0.242	-0.327	-0.433	-0.529	-0.557	-0.546
1.10	-0.001	-0.005	-0.011	-0.022	-0.045	-0.069	-0.093	-0.120	-0.148	-0.193	-0.267	-0.368	-0.462	-0.491	-0.482
1.15	-0.001	-0.005	-0.009	-0.019	-0.039	-0.059	-0.080	-0.102	-0.125	-0.160	-0.220	-0.312	-0.403	-0.433	-0.426
1.20	-0.001	-0.004	-0.008	-0.017	-0.034	-0.051	-0.069	-0.088	-0.106	-0.135	-0.184	-0.266	-0.352	-0.382	-0.377
1.30	-0.001	-0.003	-0.006	-0.013	-0.026	-0.039	-0.052	-0.066	-0.080	-0.100	-0.134	-0.195	-0.269	-0.296	-0.293
1.40	-0.001	-0.003	-0.005	-0.010	-0.020	-0.030	-0.040	-0.051	-0.061	-0.076	-0.101	-0.146	-0.205	-0.229	-0.226
1.50	-0.000	-0.002	-0.004	-0.008	-0.016	-0.024	-0.032	-0.039	-0.047	-0.059	-0.077	-0.111	-0.157	-0.176	-0.173
1.60	-0.000	-0.002	-0.003	-0.006	-0.012	-0.019	-0.025	-0.031	-0.037	-0.046	-0.060	-0.085	-0.120	-0.135	-0.129
1.70	-0.000	-0.001	-0.002	-0.005	-0.010	-0.015	-0.020	-0.024	-0.029	-0.036	-0.046	-0.065	-0.092	-0.102	-0.094
1.80	-0.000	-0.001	-0.002	-0.004	-0.008	-0.012	-0.015	-0.019	-0.023	-0.028	-0.036	-0.050	-0.069	-0.075	-0.066
1.90	-0.000	-0.001	-0.002	-0.003	-0.006	-0.009	-0.012	-0.015	-0.018	-0.022	-0.028	-0.038	-0.052	-0.054	-0.043
2.00	-0.000	-0.001	-0.001	-0.002	-0.005	-0.007	-0.009	-0.012	-0.014	-0.017	-0.021	-0.029	-0.037	-0.037	-0.024
2.20	-0.000	-0.000	-0.001	-0.001	-0.003	-0.004	-0.005	-0.007	-0.008	-0.009	-0.012	-0.015	-0.017	-0.012	-0.004
2.40	-0.000	-0.000	-0.000	-0.001	-0.001	-0.002	-0.003	-0.003	-0.004	-0.004	-0.005	-0.006	-0.003	-0.005	-0.004
2.60	-0.000	-0.000	-0.000	-0.000	-0.000	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.001	-0.007	-0.017	-0.037
2.80	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.003	0.005	0.014	0.025	0.046
3.00	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.003	0.003	0.005	0.009	0.018	0.031	0.053
3.50	0.000	0.000	0.000	0.001	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.008	0.013	0.025	0.038	0.061
4.00	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.010	0.016	0.028	0.041	0.064

$$\log \left(\frac{f}{p} \right)^{(0)}$$

T, $\frac{A}{p}$

	0.010	0.050	0.100	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000	1.200	1.500	2.000	3.000	5.000	7.000	10.000
0.30	-8.779	-8.780	-8.782	-8.785	-8.792	-8.799	-8.806	-8.813	-8.820	-8.831	-8.848	-8.883	-8.953	-9.022	-9.126
0.35	-6.526	-6.528	-6.530	-6.534	-6.542	-6.550	-6.558	-6.566	-6.574	-6.586	-6.606	-6.645	-6.724	-6.802	-6.919
0.40	-4.912	-4.914	-4.916	-4.920	-4.928	-4.936	-4.945	-4.953	-4.961	-4.973	-4.994	-5.034	-5.115	-5.194	-5.312
0.45	-3.726	-3.727	-3.729	-3.734	-3.742	-3.750	-3.758	-3.766	-3.774	-3.786	-3.806	-3.846	-3.924	-4.001	-4.115
0.50	-2.838	-2.839	-2.841	-2.845	-2.853	-2.861	-2.868	-2.876	-2.884	-2.896	-2.915	-2.953	-3.027	-3.101	-3.208
0.55	-0.013	-2.164	-2.166	-2.170	-2.177	-2.184	-2.192	-2.199	-2.207	-2.218	-2.236	-2.272	-2.342	-2.411	-2.510
0.60	-0.009	-1.644	-1.646	-1.650	-1.657	-1.664	-1.671	-1.678	-1.685	-1.695	-1.712	-1.746	-1.812	-1.875	-1.967
0.65	-0.006	-0.031	-1.241	-1.245	-1.252	-1.258	-1.265	-1.272	-1.278	-1.288	-1.304	-1.336	-1.397	-1.456	-1.540
0.70	-0.004	-0.021	-0.044	-0.047	-0.053	-0.058	-0.064	-0.069	-0.075	-0.081	-0.088	-1.013	-1.069	-1.123	-1.201
0.75	-0.003	-0.014	-0.030	-0.035	-0.042	-0.048	-0.054	-0.060	-0.066	-0.072	-0.078	-0.085	-0.092	-0.099	-0.106
0.80	-0.002	-0.010	-0.020	-0.028	-0.037	-0.047	-0.057	-0.067	-0.077	-0.087	-0.097	-0.107	-0.116	-0.125	-0.132
0.85	-0.001	-0.006	-0.013	-0.022	-0.031	-0.041	-0.051	-0.061	-0.071	-0.081	-0.091	-0.101	-0.110	-0.119	-0.126
0.90	-0.001	-0.004	-0.009	-0.018	-0.029	-0.039	-0.049	-0.059	-0.069	-0.079	-0.089	-0.099	-0.108	-0.117	-0.124
0.95	-0.001	-0.003	-0.007	-0.013	-0.021	-0.029	-0.038	-0.047	-0.056	-0.065	-0.074	-0.083	-0.092	-0.099	-0.106
0.97	-0.000	-0.002	-0.004	-0.009	-0.016	-0.024	-0.032	-0.040	-0.048	-0.056	-0.064	-0.072	-0.080	-0.087	-0.094
0.98	-0.000	-0.002	-0.004	-0.008	-0.014	-0.021	-0.028	-0.035	-0.042	-0.049	-0.056	-0.063	-0.070	-0.076	-0.082
0.99	-0.000	-0.002	-0.003	-0.007	-0.012	-0.019	-0.026	-0.033	-0.040	-0.047	-0.054	-0.061	-0.067	-0.073	-0.079
1.00	-0.000	-0.001	-0.003	-0.006	-0.012	-0.018	-0.025	-0.031	-0.036	-0.042	-0.048	-0.054	-0.059	-0.064	-0.069
1.01	-0.000	-0.001	-0.003	-0.005	-0.010	-0.016	-0.021	-0.026	-0.031	-0.036	-0.041	-0.046	-0.051	-0.056	-0.061
1.02	-0.000	-0.001	-0.002	-0.004	-0.009	-0.013	-0.017	-0.021	-0.025	-0.029	-0.033	-0.037	-0.041	-0.045	-0.049
1.05	-0.000	-0.001	-0.001	-0.002	-0.005	-0.008	-0.011	-0.014	-0.017	-0.020	-0.023	-0.026	-0.029	-0.032	-0.035
1.10	-0.000	-0.000	-0.000	-0.000	-0.001	-0.002	-0.004	-0.007	-0.010	-0.012	-0.015	-0.018	-0.021	-0.024	-0.027
1.15	-0.000	-0.000	-0.001	-0.001	-0.002	-0.003	-0.005	-0.008	-0.011	-0.014	-0.017	-0.020	-0.023	-0.026	-0.029
1.20	-0.000	-0.001	-0.002	-0.003	-0.005	-0.007	-0.010	-0.013	-0.016	-0.019	-0.022	-0.025	-0.028	-0.031	-0.034
1.30	-0.000	-0.001	-0.003	-0.005	-0.011	-0.017	-0.023	-0.030	-0.038	-0.049	-0.071	-0.109	-0.142	-0.180	-0.223
1.40	-0.000	-0.002	-0.003	-0.006	-0.013	-0.020	-0.027	-0.034	-0.041	-0.053	-0.074	-0.112	-0.161	-0.211	-0.266
1.50	-0.000	-0.002	-0.003	-0.007	-0.014	-0.021	-0.028	-0.036	-0.043	-0.055	-0.074	-0.112	-0.167	-0.228	-0.294
1.60	-0.000	-0.002	-0.003	-0.007	-0.014	-0.021	-0.029	-0.036	-0.043	-0.055	-0.074	-0.110	-0.167	-0.234	-0.304
1.70	-0.000	-0.002	-0.004	-0.007	-0.014	-0.021	-0.029	-0.036	-0.043	-0.054	-0.072	-0.107	-0.165	-0.235	-0.312
1.80	-0.000	-0.002	-0.003	-0.007	-0.014	-0.021	-0.028	-0.035	-0.042	-0.052	-0.068	-0.104	-0.161	-0.230	-0.308
1.90	-0.000	-0.002	-0.003	-0.007	-0.014	-0.021	-0.028	-0.034	-0.041	-0.052	-0.068	-0.101	-0.157	-0.226	-0.304
2.00	-0.000	-0.002	-0.003	-0.007	-0.013	-0.020	-0.027	-0.034	-0.040	-0.050	-0.066	-0.097	-0.152	-0.221	-0.300
2.20	-0.000	-0.002	-0.003	-0.006	-0.013	-0.019	-0.025	-0.032	-0.038	-0.047	-0.062	-0.091	-0.143	-0.212	-0.291
2.40	-0.000	-0.002	-0.003	-0.006	-0.012	-0.018	-0.024	-0.030	-0.036	-0.044	-0.058	-0.086	-0.134	-0.203	-0.282
2.60	-0.000	-0.001	-0.003	-0.006	-0.011	-0.017	-0.023	-0.028	-0.034	-0.042	-0.055	-0.080	-0.127	-0.196	-0.275
2.80	-0.000	-0.001	-0.003	-0.005	-0.011	-0.016	-0.021	-0.027	-0.032	-0.039	-0.052	-0.076	-0.120	-0.189	-0.268
3.00	-0.000	-0.001	-0.003	-0.005	-0.010	-0.015	-0.020	-0.025	-0.030	-0.037	-0.049	-0.072	-0.114	-0.183	-0.262
3.50	-0.000	-0.001	-0.002	-0.004	-0.009	-0.013	-0.018	-0.022	-0.026	-0.033	-0.043	-0.063	-0.101	-0.170	-0.249
4.00	-0.000	-0.001	-0.002	-0.004	-0.008	-0.012	-0.016	-0.020	-0.023	-0.029	-0.038	-0.057	-0.090	-0.159	-0.238



B-5 比等压热容

T_r	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	0.95	1.00	1.50	2.00	3.00	5.00	7.00	10.00
0.30	2.809	2.814	2.830	2.842	2.854	2.860	2.853	2.856	2.896	2.927	2.989	3.122	3.257	3.466
0.35	2.812	2.816	2.823	2.835	2.844	2.848	2.850	2.853	2.875	2.897	2.944	3.042	3.145	3.313
0.40	2.828	2.833	2.835	2.840	2.845	2.849	2.851	2.853	2.865	2.879	2.914	3.019	3.125	3.293
0.45	2.890	2.891	2.893	2.895	2.897	2.898	2.899	2.899	2.906	2.914	2.932	2.999	3.054	3.222
0.50	3.004	3.003	3.001	3.000	2.998	2.998	2.997	2.997	2.995	2.995	2.999	3.019	3.054	3.122
0.55	3.000	2.997	2.990	2.984	2.978	2.975	2.974	2.973	2.961	2.951	2.938	2.934	2.947	2.988
0.60	3.006	2.999	2.986	2.974	2.963	2.957	2.954	2.952	2.927	2.907	2.874	2.840	2.831	2.817
0.65	3.047	3.036	3.014	2.993	2.973	2.964	2.960	2.955	2.914	2.878	2.822	2.753	2.720	2.709
0.70	3.087	3.138	3.099	3.065	3.033	3.018	3.010	3.003	2.937	2.881	2.792	2.681	2.621	2.582
0.75	0.526	3.351	3.284	3.225	3.171	3.146	3.134	3.122	3.015	2.928	2.795	2.629	2.537	2.469
0.80	0.415	1.032	3.647	3.537	3.440	3.395	3.374	3.354	3.176	3.038	2.838	2.601	2.473	2.373
0.85	0.336	0.794	4.404	4.158	3.957	3.870	3.829	3.790	3.470	3.240	2.931	2.599	2.427	2.292
0.90	0.277	0.633	1.858	5.679	5.095	4.871	4.771	4.677	4.000	3.585	3.096	2.626	2.399	2.227
0.93	0.249	0.560	1.538	4.208	6.720	6.184	5.963	5.766	4.533	3.902	3.236	2.657	2.392	2.195
0.95	0.232	0.518	1.375	3.341	9.316	8.002	7.525	7.127	5.050	4.180	3.351	2.684	2.391	2.175
0.96	0.225	0.498	1.305	3.033	12.329	9.696	8.884	8.249	5.381	4.346	3.415	2.699	2.392	2.167
0.97	0.217	0.480	1.240	2.778	9.585	12.905	11.192	10.011	5.785	4.531	3.486	2.716	2.393	2.159
0.98	0.210	0.463	1.181	2.563	7.350	22.253	15.213	13.269	6.279	4.742	3.560	2.733	2.395	2.151
0.99	0.204	0.447	1.126	2.378	6.039	15.275	11.377	21.947	6.897	4.983	3.641	2.752	2.398	2.144
1.00	0.197	0.431	1.076	2.218	5.196	10.202	18.954	—	7.686	5.255	3.729	2.773	2.401	2.138
1.02	0.185	0.403	0.986	1.951	4.025	6.459	9.791	13.184	10.062	5.923	3.920	2.816	2.408	2.125
1.03	0.180	0.390	0.945	1.840	3.634	5.516	7.108	9.649	11.869	6.327	4.027	2.840	2.413	2.119
1.04	0.175	0.377	0.907	1.739	3.314	4.826	6.005	7.707	14.124	6.787	4.139	2.865	2.419	2.115
1.05	0.169	0.365	0.872	1.648	3.047	4.301	5.217	6.458	16.458	7.296	4.259	2.891	2.425	2.110
1.07	0.160	0.343	0.807	1.490	2.624	3.539	4.152	4.919	17.878	8.426	4.516	2.945	2.439	2.182
1.10	0.147	0.313	0.724	1.297	2.168	2.800	3.191	3.649	13.255	9.787	4.927	3.033	2.462	2.033
1.15	0.128	0.271	0.612	1.058	1.670	2.068	2.238	2.553	6.985	9.094	5.535	3.186	2.508	2.083
1.20	0.113	0.237	0.525	0.885	1.345	1.627	1.783	1.951	4.430	6.911	5.710	3.326	2.555	2.079
1.25	0.100	0.209	0.456	0.753	1.117	1.329	1.444	1.565	3.185	5.085	5.377	3.424	2.598	2.077
1.30	0.089	0.185	0.400	0.651	0.946	1.114	1.203	1.297	2.458	3.850	4.793	3.452	2.628	2.077
1.35	0.080	0.166	0.354	0.569	0.815	0.952	1.024	1.098	1.984	3.029	4.159	3.402	2.639	2.074
1.40	0.072	0.149	0.315	0.502	0.711	0.825	0.885	0.946	1.650	2.462	3.573	3.282	2.626	2.068
1.50	0.060	0.122	0.255	0.399	0.557	0.641	0.684	0.728	1.211	1.747	2.647	2.917	2.525	2.038
1.60	0.050	0.101	0.210	0.326	0.449	0.514	0.547	0.580	0.938	1.321	2.016	2.508	2.347	1.975
1.70	0.042	0.086	0.176	0.271	0.371	0.422	0.449	0.475	0.752	1.043	1.586	2.128	2.130	1.889
1.80	0.036	0.073	0.150	0.229	0.311	0.354	0.375	0.397	0.619	0.848	1.282	1.805	1.907	1.778
1.90	0.031	0.063	0.129	0.196	0.265	0.301	0.318	0.336	0.519	0.706	1.060	1.538	1.656	1.656
2.00	0.027	0.055	0.112	0.170	0.229	0.259	0.274	0.289	0.443	0.598	0.893	1.320	1.505	1.531
2.20	0.021	0.043	0.086	0.131	0.175	0.198	0.209	0.220	0.334	0.446	0.661	0.998	1.191	1.292
2.40	0.017	0.034	0.069	0.104	0.138	0.156	0.165	0.173	0.261	0.347	0.510	0.779	0.956	1.086
2.60	0.014	0.028	0.056	0.084	0.112	0.126	0.133	0.140	0.210	0.278	0.407	0.624	0.780	0.917
2.80	0.012	0.023	0.046	0.070	0.093	0.104	0.110	0.116	0.172	0.227	0.332	0.512	0.647	0.779
3.00	0.010	0.020	0.039	0.058	0.078	0.087	0.092	0.097	0.144	0.190	0.277	0.427	0.545	0.668
3.50	0.007	0.013	0.027	0.040	0.053	0.060	0.063	0.066	0.098	0.128	0.187	0.289	0.374	0.472
4.00	0.005	0.010	0.019	0.029	0.038	0.043	0.045	0.048	0.071	0.093	0.135	0.209	0.272	0.350

(0)

$$\left(\frac{C_p - C_p^0}{R} \right)$$

Tr	Pr															
	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	0.90	0.95	1.00	1.50	2.00	3.00	5.00	7.00	10.00	10.00	10.00
0.30	8.415	8.385	8.282	8.193	8.102	8.057	9.034	8.011	7.786	7.559	7.103	6.271	5.374	4.021		
0.35	9.746	9.712	9.697	9.568	9.500	9.464	9.448	9.430	9.256	9.081	8.728	8.014	7.291	6.295		
0.40	11.471	11.410	11.354	11.343	11.291	11.266	11.253	11.240	11.110	10.980	10.709	10.170	9.625	9.803		
0.45	12.633	12.615	12.575	12.532	12.492	12.471	12.461	12.451	12.347	12.243	12.029	11.592	11.183	10.533		
0.50	13.099	13.081	13.055	13.025	12.995	12.980	12.972	12.964	12.886	12.805	12.639	12.288	11.946	11.419		
0.55	13.030	13.021	13.001	12.981	12.960	12.952	12.944	12.939	12.882	12.823	12.695	12.407	12.103	11.673		
0.60	12.675	12.669	12.655	12.637	12.620	12.612	12.607	12.590	12.550	12.506	12.407	12.165	11.905	11.527		
0.65	12.148	12.145	12.137	12.128	12.117	12.111	12.108	12.105	12.060	12.026	11.943	11.728	11.494	11.141		
0.70	2.698	11.557	11.564	11.563	11.559	11.556	11.555	11.553	11.524	11.495	11.416	11.208	10.985	10.661		
0.75	1.747	10.967	10.995	11.011	11.019	11.022	11.014	11.024	11.013	10.986	10.898	10.677	10.448	10.132		
0.80	1.212	3.511	10.490	10.536	10.566	10.576	10.580	10.583	10.587	10.556	10.446	10.176	9.917	9.591		
0.85	0.879	2.247	9.999	10.163	10.245	10.275	10.287	10.297	10.324	10.278	10.110	9.740	9.433	9.075		
0.90	0.658	1.563	5.486	9.793	10.180	10.283	10.320	10.349	10.401	10.279	9.940	9.389	8.999	8.592		
0.93	0.560	1.289	3.890	9.389	10.285	10.602	10.699	10.768	10.801	10.523	9.965	9.225	8.766	8.322		
0.95	0.505	1.142	3.215	9.389	9.993	11.012	11.247	11.420	11.387	10.865	10.055	9.136	8.621	8.152		
0.96	0.480	1.077	2.946	7.755	8.702	11.255	11.756	12.022	11.863	11.117	10.128	9.098	8.552	8.068		
0.97	0.456	1.018	2.712	6.588	—	11.151	12.455	13.001	12.497	11.445	10.215	9.061	8.485	7.986		
0.98	0.434	0.962	2.506	5.711	—	6.450	13.163	—	—	11.856	10.323	9.037	8.420	7.905		
0.99	0.414	0.911	2.324	5.027	—	—	—	—	—	12.388	10.457	9.011	8.359	7.826		
1.00	0.394	0.863	2.162	4.477	10.511	—	—	—	—	13.081	10.617	8.990	8.293	7.747		
1.02	0.359	0.778	1.884	3.648	7.044	10.266	12.588	—	—	—	11.024	8.960	8.182	7.595		
1.03	0.343	0.739	1.766	3.328	6.039	8.234	9.594	10.925	—	—	11.272	8.948	8.126	7.522		
1.04	0.327	0.703	1.657	3.052	5.278	6.884	7.794	8.636	—	—	11.552	8.943	8.071	7.446		
1.05	0.313	0.669	1.559	2.812	4.679	5.916	6.574	7.173	—	—	11.852	8.939	8.018	7.377		
1.07	0.286	0.608	1.386	2.416	3.794	4.604	3.009	5.370	—	—	12.517	8.939	7.913	7.232		
1.10	0.252	0.528	1.174	1.968	2.919	3.423	3.662	3.877	3.927	—	—	8.933	7.759	7.031		
1.15	0.205	0.424	0.910	1.460	2.048	2.334	2.466	2.587	2.236	7.716	12.812	8.849	7.504	6.702		
1.20	0.168	0.345	0.722	1.123	1.527	1.715	1.801	1.881	1.962	2.965	9.494	8.508	7.206	6.384		
1.25	0.139	0.283	0.582	0.887	1.182	1.316	1.377	1.435	1.522	1.697	6.167	7.787	6.833	5.064		
1.30	0.116	0.235	0.476	0.715	0.938	1.039	1.086	1.129	1.327	1.288	3.895	6.758	6.365	5.735		
1.35	0.098	0.197	0.394	0.584	0.760	0.838	0.874	0.908	1.091	1.067	2.457	5.612	5.808	5.392		
1.40	0.083	0.166	0.329	0.484	0.624	0.687	0.716	0.743	0.904	0.905	1.652	4.524	5.193	5.035		
1.50	0.061	0.120	0.235	0.342	0.437	0.479	0.498	0.517	0.639	0.666	0.907	2.823	3.944	4.289		
1.60	0.045	0.089	0.173	0.249	0.317	0.346	0.360	0.374	0.466	0.499	0.600	1.755	2.871	3.545		
1.70	0.034	0.068	0.130	0.187	0.236	0.258	0.268	0.278	0.349	0.380	0.439	1.129	2.060	2.867		
1.80	0.027	0.052	0.100	0.143	0.180	0.196	0.204	0.212	0.267	0.295	0.337	0.764	1.483	2.287		
1.90	0.021	0.041	0.078	0.111	0.140	0.153	0.159	0.164	0.209	0.234	0.267	0.545	1.085	1.817		
2.00	0.017	0.032	0.062	0.088	0.110	0.121	0.125	0.130	0.166	0.187	0.217	0.407	0.812	1.446		
2.20	0.011	0.021	0.040	0.057	0.072	0.079	0.082	0.085	0.110	0.126	0.150	0.256	0.492	0.941		
2.40	0.007	0.014	0.028	0.039	0.049	0.054	0.058	0.058	0.076	0.089	0.109	0.150	0.329	0.644		
2.60	0.005	0.010	0.020	0.028	0.035	0.039	0.040	0.042	0.056	0.066	0.084	0.137	0.239	0.466		
2.80	0.004	0.008	0.014	0.021	0.026	0.029	0.030	0.031	0.042	0.051	0.067	0.110	0.187	0.336		
3.00	0.003	0.006	0.011	0.016	0.020	0.022	0.023	0.024	0.033	0.041	0.055	0.092	0.153	0.285		
3.50	0.002	0.003	0.006	0.009	0.012	0.013	0.014	0.015	0.021	0.026	0.038	0.067	0.108	0.190		
4.00	0.001	0.002	0.004	0.006	0.008	0.009	0.010	0.010	0.015	0.019	0.029	0.054	0.085	0.146		

$$\left(\frac{C_p - C_p^0}{R} \right)^{(1)}$$

附录C 水的性质表

C-1 饱和水

T/°C	$p \times 10^{-5}$ /Pa	V/(cm ³ ·g ⁻¹)		U/(J·g ⁻¹)		H/(J·g ⁻¹)			S/(J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	
		饱和 液体	饱和 蒸气	饱和 液体	饱和 蒸气	饱和 液体	潜热	饱和 蒸气	饱和 液体	饱和 蒸气
0	0.00611	1.0002	206278	-0.03	2375.4	-0.02	2501.4	2501.3	-0.0001	9.1565
5	0.00872	1.0001	147120	20.97	2382.3	20.98	2489.6	2510.6	0.0761	9.0257
10	0.01228	1.0004	106379	42.00	2389.2	42.01	2477.7	2519.8	0.1510	8.9008
15	0.01705	1.0009	77926	62.99	2396.1	62.99	2465.9	2528.9	0.2245	8.7814
20	0.02339	1.0018	57791	83.95	2402.9	83.96	2454.1	2538.1	0.2966	8.6672
25	0.03169	1.0029	43360	104.88	2409.8	104.89	2442.3	2547.2	0.3674	8.5580
30	0.04246	1.0043	32894	125.78	2416.5	125.79	2430.5	2556.3	0.4369	8.4533
35	0.05628	1.0060	25216	146.67	2423.4	146.68	2418.6	2565.3	0.5053	8.3531
40	0.07384	1.0078	19523	167.56	2430.1	167.57	2406.7	2574.3	0.5725	8.2570
45	0.09593	1.0099	15258	188.44	2436.8	188.45	2394.8	2583.2	0.6387	8.1648
50	0.1235	1.0121	12032	209.32	2443.5	209.33	2382.7	2592.1	0.7038	8.0763
55	0.1576	1.0146	9568	230.21	2450.1	230.23	2370.7	2600.9	0.7679	7.9913
60	0.1994	1.0172	7671	251.11	2456.6	251.13	2358.5	2609.6	0.8312	7.9096
65	0.2503	1.0199	6197	272.02	2463.1	272.06	2346.2	2618.3	0.8935	7.8310
70	0.3119	1.0228	5042	292.95	2469.6	292.98	2333.8	2626.8	0.9549	7.7553
75	0.3858	1.0259	4131	313.90	2475.9	313.93	2321.4	2635.3	1.0155	7.6824
80	0.4739	1.0291	3407	334.86	2482.2	334.91	2308.8	2643.7	1.0753	7.6122
85	0.5783	1.0325	2828	355.84	2488.4	355.90	2296.0	2651.9	1.1343	7.5445
90	0.7014	1.0360	2361	376.85	2494.5	376.92	2283.2	2660.1	1.1925	7.4791
95	0.8455	1.0397	1982	397.88	2500.6	397.96	2270.2	2668.1	1.2500	7.4159
100	1.014	1.0435	1673	418.94	2506.5	419.04	2257.0	2676.1	1.3069	7.3549
110	1.433	1.0516	1210	461.14	2518.1	461.30	2230.2	2691.5	1.4185	7.2387
120	1.985	1.0603	891.9	503.50	2529.3	503.71	2202.6	2706.3	1.5276	7.1296
130	2.701	1.0697	668.5	546.02	2539.9	546.31	2174.2	2720.5	1.6344	7.0269
140	3.613	1.0797	508.9	588.74	2550.0	589.13	2144.7	2733.9	1.7391	6.9299
150	4.758	1.0905	392.8	631.68	2559.5	632.20	2114.3	2764.5	1.8418	6.8379
160	6.178	1.1020	307.1	674.86	2568.4	675.55	2082.6	2758.1	1.9427	6.7502
170	7.917	1.1143	242.8	718.33	2576.5	719.21	2049.5	2768.7	2.0419	6.6663
180	10.02	1.1274	194.1	762.09	2583.7	763.22	2015.0	2778.2	2.1396	6.5857
190	12.54	1.1414	156.5	806.19	2590.0	807.62	1978.8	2786.4	2.2359	6.5079
200	15.54	1.1565	127.4	850.65	2595.3	852.45	1940.7	2793.2	2.3309	6.4323
210	19.06	1.1726	104.4	895.53	2599.5	897.76	1900.7	2798.5	2.4248	6.3585
220	23.18	1.1900	86.19	940.87	2602.4	943.62	1858.5	2802.1	2.5178	6.2861
230	27.95	1.2088	71.58	986.74	2603.9	990.12	1813.8	2804.0	2.6099	6.2146
240	33.44	1.2291	59.76	1033.2	2604.0	1037.3	1766.5	2803.8	2.7015	6.1437
250	39.73	1.2512	50.13	1080.4	2602.4	1085.4	1716.2	2801.5	2.7927	6.0730
260	46.88	1.2755	42.21	1128.4	2599.0	1134.4	1662.5	2796.9	2.8838	6.0019
270	54.99	1.3023	35.64	1177.4	2593.7	1184.5	1605.2	2789.7	2.9751	5.9301
280	64.12	1.3321	30.17	1227.5	2586.1	1236.0	1543.6	2779.6	3.0668	5.8571
290	74.36	1.3656	25.57	1278.9	2576.0	1289.1	1477.1	2766.2	3.1594	5.7821
300	85.81	1.4036	21.67	1332.0	2563.0	1344.0	1404.9	2749.0	3.2534	5.7045
320	112.7	1.4988	15.49	1444.6	2525.5	1461.5	1238.6	2700.1	3.4480	5.5362
340	145.9	1.6379	10.80	1570.3	2464.6	1594.2	1027.9	2622.0	3.6594	5.3357
360	186.5	1.8925	6.945	1725.2	2351.5	1760.5	720.5	2481.0	3.9147	5.0526
374.14	220.9	3.155	3.155	2029.6	2029.6	2090.3	0	2099.3	4.4298	4.4298

C-2 过热水蒸汽

$T/^{\circ}\text{C}$	$V/(\text{cm} \cdot \text{g}^{-1})$	$U/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$S/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$V/(\text{cm} \cdot \text{g}^{-1})$	$U/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$S/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
	$0.06 \times 10^5 \text{Pa} (36.16^{\circ}\text{C})$				$0.35 \times 10^5 \text{Pa} (72.69^{\circ}\text{C})$			
饱和蒸气	23739	2425.0	2546.4	8.3304	4526	2473.0	2631.4	7.7153
80	27132	2487.3	2650.1	8.5804	4625	2483.7	2645.6	7.7564
120	30219	2544.7	2726.0	8.7840	5163	2542.4	2723.1	7.9644
160	33302	2602.7	2802.5	8.9693	5696	2601.2	2800.6	8.1519
200	36383	2661.4	2879.7	9.1398	6228	2660.4	2878.4	8.3237
240	39462	2721.0	2957.8	9.2982	6758	2720.3	2956.8	8.4828
280	42540	2781.5	3036.8	9.4464	7287	2780.9	3036.0	8.6314
320	45618	2843.0	3116.7	9.5859	7815	2842.5	3116.1	8.7712
360	48696	2905.5	3197.7	9.7180	8344	2905.1	3197.1	8.9034
400	51774	2969.0	3279.6	9.8435	8872	2968.6	3270.2	9.0291
440	54851	3033.5	3362.6	9.9633	9400	3033.2	3362.2	9.1490
500	59467	3132.3	3489.1	10.134	10192	3132.1	3488.8	9.3194
	$0.70 \times 10^5 \text{Pa} (89.95^{\circ}\text{C})$				$1.0 \times 10^5 \text{Pa} (99.63^{\circ}\text{C})$			
饱和蒸气	2365	2494.5	2660.0	7.4797	1694	2506.1	2675.5	7.3594
100	2434	3509.7	2680.0	7.5341	1696	2506.7	2676.2	7.3614
120	2571	2539.7	2719.6	7.6375	1793	2537.3	2716.6	7.4668
160	2841	2599.4	2798.2	7.8279	1984	2597.8	2796.2	7.6597
200	3108	2659.1	2876.7	8.0012	2172	2658.1	2875.3	7.8343
240	3374	2719.3	2955.5	8.1611	2359	2718.5	2954.5	7.9949
280	3640	2780.2	3035.0	8.3162	2546	2779.6	3034.2	8.1445
320	3905	2842.0	3115.3	8.4504	2732	2841.5	3114.6	8.2849
360	4170	2904.6	3196.5	8.5828	2917	2904.2	3195.9	8.4175
400	4434	2968.2	3278.6	8.7086	3103	2967.9	3278.2	8.5435
440	4698	3032.9	3361.8	8.8286	3288	3032.6	3361.4	8.6636
500	5095	3131.8	3488.5	8.9991	3565	3131.6	3488.1	8.8342
	$1.5 \times 10^5 \text{Pa} (111.37^{\circ}\text{C})$				$3.0 \times 10^5 \text{Pa} (133.55^{\circ}\text{C})$			
饱和蒸气	1159	2519.7	2693.6	7.2233	606	2543.6	2725.3	6.9919
120	1188	2533.3	2711.4	7.2693				
160	1317	2595.2	2792.8	7.4665	651	2587.1	2782.3	7.1276
200	1444	2656.2	2872.9	7.6433	716	2650.7	2865.5	7.3115
240	1570	2717.2	2952.7	7.8052	781	2713.1	2947.3	7.4774
280	1695	2778.6	3032.8	7.9555	844	2775.4	3028.6	7.6299
320	1819	2840.6	3113.5	8.0964	907	2838.1	3110.1	7.7722
360	1943	2903.5	3195.0	8.2293	969	2901.4	3192.2	7.9061
400	2067	2967.3	3277.4	8.3555	1032	2965.6	3275.0	8.0330
440	2191	3032.1	3360.7	8.4757	1094	3030.6	3358.7	8.1538
500	2376	3131.2	3487.6	8.6466	1187	3130.0	3486.0	8.3251
600	2685	3301.7	3704.3	8.9101	1341	3300.8	3703.2	8.5892

续表

$T/^{\circ}\text{C}$	$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$U/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$S/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$U/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$S/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
	$5.0 \times 10^5 \text{Pa} (151.86^{\circ}\text{C})$				$7.0 \times 10^5 \text{Pa} (164.97^{\circ}\text{C})$			
饱和蒸气	374.9	2561.2	2748.7	6.8213	272.9	2572.5	2768.5	6.7080
180	404.5	2609.7	2812.0	6.9656	284.7	2599.8	2799.1	6.7880
200	424.9	2642.9	2855.4	7.0592	299.9	2634.8	2844.8	6.8865
240	464.6	2707.6	2939.9	7.2307	329.2	2701.8	2932.2	7.0641
280	503.4	2771.2	3022.9	7.3865	357.4	2766.9	3017.1	7.2233
320	541.6	2834.7	3105.6	7.5308	385.2	2831.3	3100.9	7.3697
360	579.6	2898.7	3188.4	7.6660	412.6	2895.8	3184.7	7.5063
400	617.3	2963.2	3271.9	7.7938	439.7	2960.9	3268.7	7.6350
440	654.8	3028.6	3356.0	7.9152	466.7	3026.6	3353.3	7.7571
500	710.9	3128.4	3483.9	8.0873	507.0	3126.8	3481.7	7.9299
600	804.1	3299.6	3701.7	8.3522	573.8	3298.5	3700.2	8.1956
700	896.9	3477.5	3925.9	8.5952	640.3	3476.6	3924.8	8.4391
	$10.0 \times 10^5 \text{Pa} (179.91^{\circ}\text{C})$				$15 \times 10^5 \text{Pa} (198.32^{\circ}\text{C})$			
饱和蒸气	194.4	2583.6	2778.1	6.5865	131.8	2594.5	2792.2	6.4448
200	206.6	2621.9	2827.9	6.6940	132.5	2598.1	2796.8	6.4546
240	227.5	2692.9	2920.4	6.8817	148.3	2676.9	2899.3	6.6628
280	248.0	2760.2	3008.2	7.0465	162.7	2748.6	2992.7	6.8381
320	267.8	2826.1	3093.9	7.1962	176.5	2817.1	3081.9	6.9938
360	287.3	2891.6	3178.9	7.3349	189.9	2884.4	3169.2	7.1363
400	306.6	2957.3	3263.9	7.4651	203.0	2951.3	3255.8	7.2690
440	325.7	3023.6	3349.3	7.5883	216.0	3018.5	3342.5	7.3940
500	354.1	3124.4	3478.5	7.7622	235.2	3120.3	3473.1	7.5698
540	372.9	3192.6	3565.6	7.8720	247.8	3189.1	3560.9	7.6805
600	401.1	3296.8	3697.9	8.0290	266.8	3293.9	3694.0	7.8385
640	419.8	3367.4	3787.2	8.1290	279.3	3364.8	3783.8	7.9391
	$20.0 \times 10^5 \text{Pa} (212.42^{\circ}\text{C})$				$30.0 \times 10^5 \text{Pa} (233.90^{\circ}\text{C})$			
饱和蒸气	99.6	2600.3	2799.5	6.3409	66.7	2604.1	2804.2	6.1869
240	108.5	2659.6	2876.5	6.4952	68.2	2619.7	2824.3	6.2265
280	120.0	2736.4	2976.4	6.6828	77.1	2709.9	2941.3	6.4462
320	130.8	2807.9	3069.5	6.8452	85.0	2788.4	3043.4	6.6245
360	141.1	2877.0	3159.3	6.9917	92.3	2861.7	3138.7	6.7801
400	151.2	2945.2	3247.6	7.1271	99.4	2932.8	3230.9	6.9212
440	161.1	3013.4	3335.6	7.2540	106.2	3002.9	3321.5	7.0520
500	175.7	3116.2	3467.6	7.4317	116.2	3108.0	3456.5	7.2338
540	185.3	3185.6	3556.1	7.5434	122.7	3178.4	3546.6	7.3471
600	199.6	3290.9	3690.1	7.7024	132.4	3285.0	3682.3	7.5085
640	209.1	3262.2	3780.4	7.8035	138.8	3357.0	3773.5	7.6106
700	223.2	3470.9	3917.4	7.9487	148.4	3466.5	3911.7	7.7571

续表

$T/^{\circ}\text{C}$	$V/(\text{cm} \cdot \text{g}^{-1})$	$U/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$S/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$V/(\text{cm} \cdot \text{g}^{-1})$	$U/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$S/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
	$40 \times 10^5 \text{Pa} (250.40^{\circ}\text{C})$				$60 \times 10^5 \text{Pa} (275.64^{\circ}\text{C})$			
饱和蒸气	49.78	2602.3	2801.4	6.0701	32.44	2589.7	2784.3	5.8892
280	55.46	2680.0	2901.8	6.2568	33.17	2605.2	2804.2	5.9252
320	61.99	2767.4	3015.4	6.4553	38.76	2720.0	2952.6	6.1846
360	67.88	2845.7	3117.2	6.6215	43.31	2811.2	3071.1	6.3782
400	73.41	2919.9	3213.6	6.7690	47.39	2892.9	3177.2	6.5408
440	78.72	2992.2	3307.1	6.9041	51.22	2970.0	3277.3	6.6853
500	86.43	3099.5	3445.3	7.0901	56.65	3082.2	3422.2	6.8803
540	91.45	3171.1	3536.9	7.2056	60.15	3156.1	3517.0	6.9999
600	98.85	3279.1	3674.4	7.3688	65.25	3266.9	3658.4	7.1677
640	103.7	3351.8	3766.6	7.4720	68.59	3341.0	3752.6	7.2731
700	111.0	3462.1	3905.9	7.6198	73.52	3453.1	3894.1	7.4234
740	115.7	3536.6	3999.6	7.7141	76.77	3528.3	3989.2	7.5190
	$80 \times 10^5 \text{Pa} (295.06^{\circ}\text{C})$				$100 \times 10^5 \text{Pa} (311.06^{\circ}\text{C})$			
饱和蒸气	23.52	2569.8	2758.0	5.7432	18.03	2544.4	2724.7	5.6141
320	26.82	2662.7	2877.2	5.9489	19.25	2588.8	2781.3	5.7103
360	30.89	2772.7	3019.8	6.1819	23.31	2729.1	2962.1	6.0060
400	34.32	2863.8	3138.3	6.3634	26.41	2832.4	3096.5	6.2120
440	37.42	2946.7	3246.1	6.5190	29.11	2922.1	3213.2	6.3805
480	40.34	3025.7	3348.4	6.6586	31.60	3005.4	3321.4	6.5282
520	43.13	3102.7	3447.7	6.7871	33.94	3085.6	3425.1	6.6622
560	45.82	3178.7	3545.3	6.9072	36.19	3164.1	3526.0	6.7864
600	48.45	3254.4	3642.0	7.0206	38.37	3241.7	3625.3	6.9029
640	51.02	3330.1	3738.3	7.1283	40.48	3318.9	3723.7	7.0131
700	54.81	3443.9	3882.4	7.2812	43.58	3434.7	3870.5	7.1687
740	57.29	3520.4	3978.7	7.3782	45.60	3512.1	3968.1	7.2670
	$120 \times 10^5 \text{Pa} (324.75^{\circ}\text{C})$				$140 \times 10^5 \text{Pa} (336.75^{\circ}\text{C})$			
饱和蒸气	14.26	2513.7	2684.9	5.4924	11.49	2476.8	2637.6	5.3717
360	18.11	2678.4	2895.7	5.8361	14.22	2617.4	2816.5	5.6602
400	21.08	2798.3	3051.3	6.0747	17.22	2760.9	3001.9	5.9448
440	23.55	2896.1	3178.7	6.2586	19.54	2868.6	3142.2	6.1474
480	25.76	2984.4	3293.5	6.4154	21.57	2962.5	3264.5	6.3143
520	27.81	3068.0	3401.8	6.5555	23.43	3049.8	3377.8	6.4610
560	29.77	3149.0	3506.2	6.6840	25.17	3133.6	3486.0	6.5941
600	31.64	3228.7	3608.3	6.8037	26.83	3215.4	3591.1	6.7172
640	33.45	3307.5	3709.0	6.9164	28.43	3296.0	3694.1	6.8326
700	36.10	3425.2	3858.4	7.0749	30.75	3415.7	3846.2	6.9939
740	37.81	3503.7	3957.4	7.1746	35.25	3495.2	3946.7	7.0952

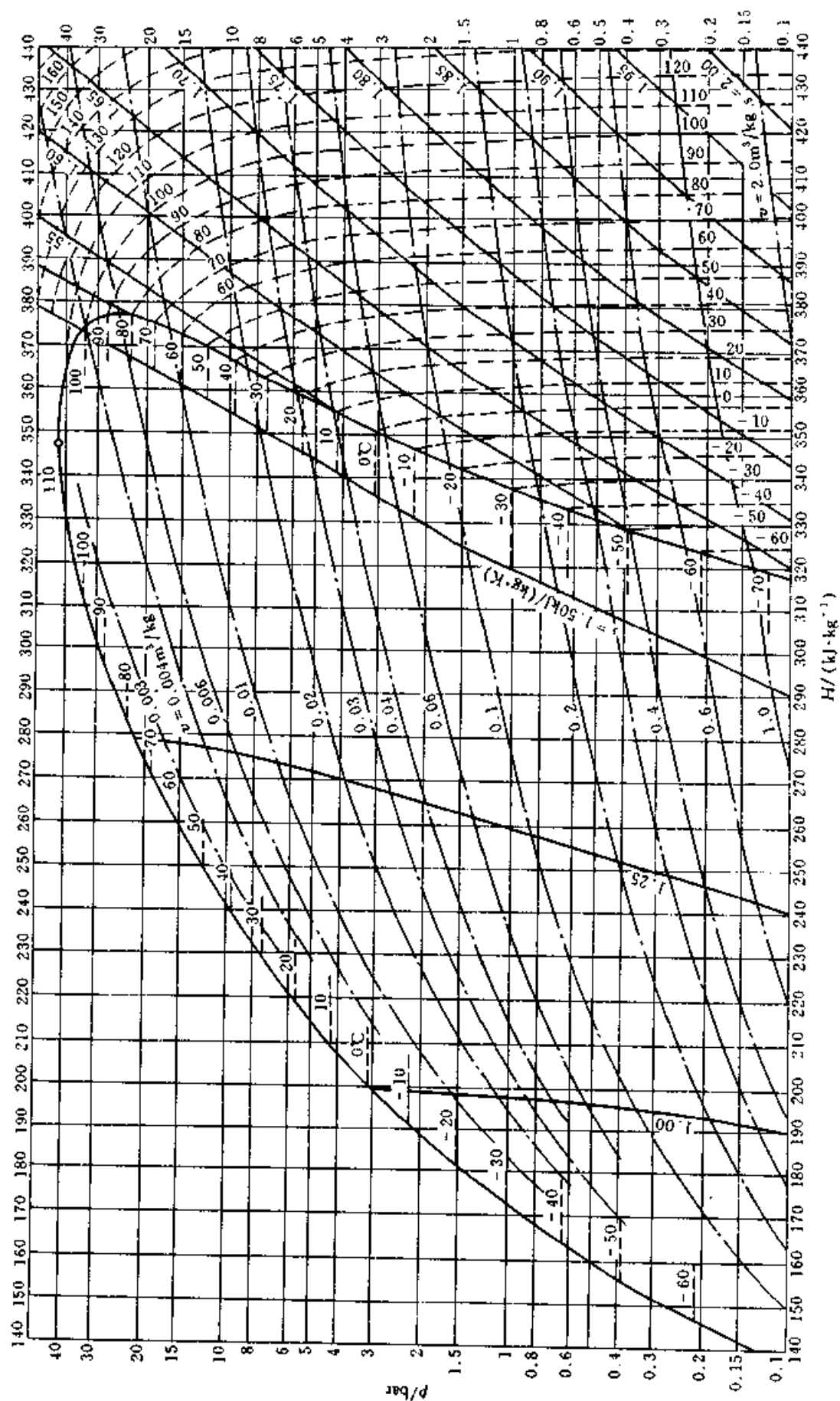
续表

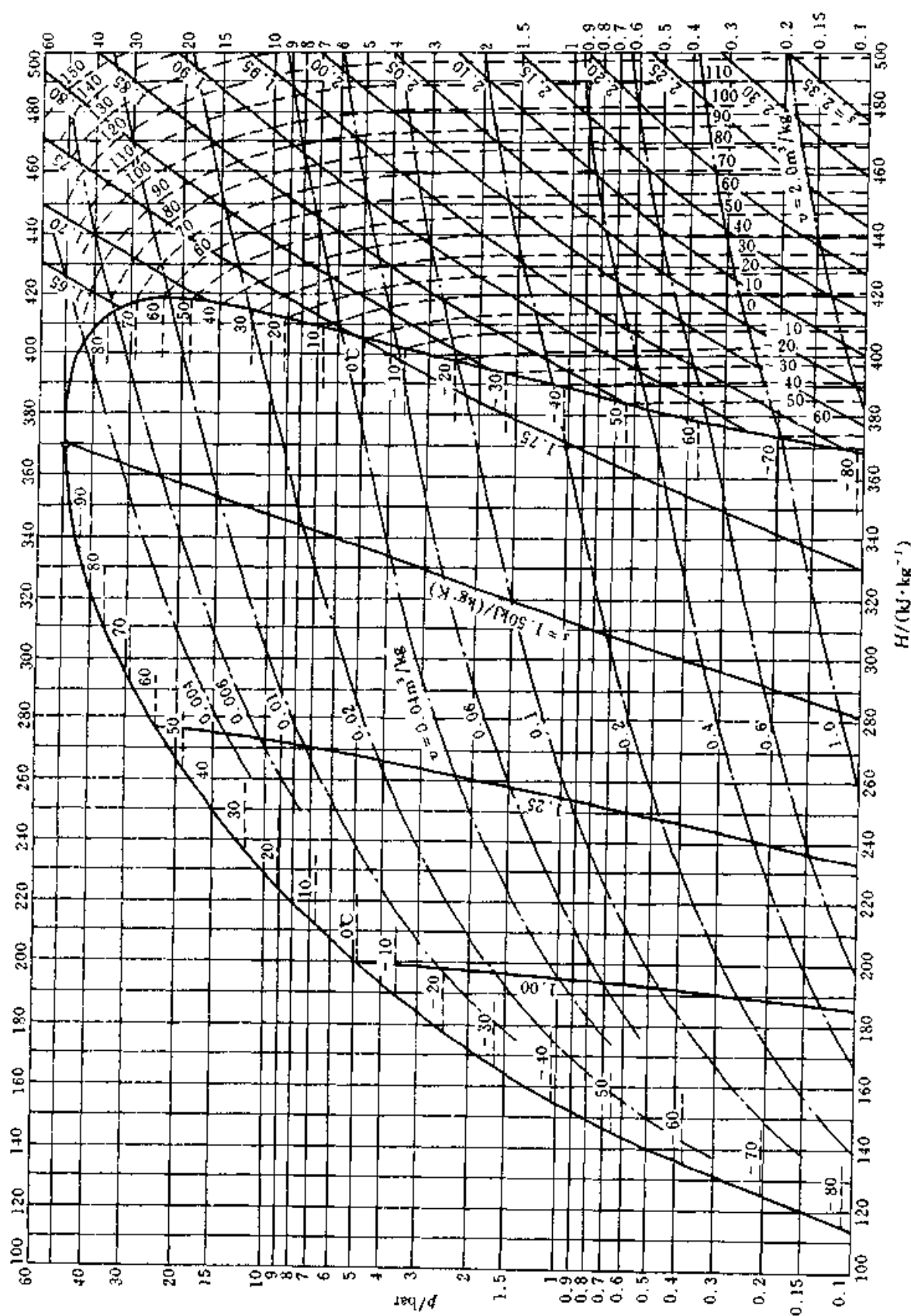
$T/^{\circ}\text{C}$	$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$U/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$S/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$U/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$S/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
	$160 \times 10^5 \text{Pa} (347.44^{\circ}\text{C})$				$180 \times 10^5 \text{Pa} (357.06^{\circ}\text{C})$			
饱和蒸气	9.31	2431.7	2580.6	5.2455	7.49	2374.3	2509.1	5.1044
360	11.05	2539.0	2715.8	5.4614	8.09	2418.9	2564.5	5.1922
400	14.26	2719.4	2947.6	5.8175	11.90	2672.8	2887.0	5.6887
440	16.52	2839.4	3103.7	6.0429	14.14	2808.2	3062.8	5.9428
480	18.42	2939.7	3234.4	6.2215	15.96	2915.9	3203.2	6.1345
520	20.13	3031.1	3353.3	6.3752	17.57	3011.8	3378.0	6.2960
560	21.72	3117.8	3465.4	6.5132	19.04	3101.7	3444.4	6.4392
600	23.23	3201.8	3573.5	6.6399	20.42	3188.0	3555.6	6.5696
640	24.67	3284.2	3678.9	6.7580	21.74	3272.3	3663.6	6.6905
700	26.74	3406.0	3833.9	6.9224	23.62	3396.3	3821.5	6.8580
740	28.08	3486.7	3935.9	7.0251	24.83	3478.0	3925.0	6.9623
饱和蒸气	$200 \times 10^5 \text{Pa} (365.81^{\circ}\text{C})$				$240 \times 10^5 \text{Pa}$			
400	5.83	2293.0	2409.7	4.9269				
440	9.94	2619.3	2818.1	5.5540	6.73	2477.8	2639.4	5.2393
480	12.22	2774.9	3019.4	5.8450	9.29	2700.6	2923.4	5.6506
520	13.99	2891.2	3170.8	6.0518	11.00	2838.3	3102.3	5.8950
560	15.51	2992.0	3302.2	6.2218	12.41	2950.5	3248.5	6.0842
600	16.89	3085.2	3423.0	6.3705	13.66	3051.1	3379.0	6.2448
640	18.18	3174.0	3537.6	6.5048	14.81	3145.2	3500.7	6.3875
700	19.40	3260.2	3648.1	6.6286	15.88	3235.5	3616.7	6.5174
740	21.13	3386.4	3809.0	6.7993	17.39	3366.4	3783.8	6.6947
800	22.24	3469.3	3914.1	6.9052	18.35	3451.7	3892.1	6.8038
	23.85	3592.7	4069.7	7.0544	19.74	3578.0	4051.6	6.9567
	$280 \times 10^5 \text{Pa}$				$320 \times 10^5 \text{Pa}$			
400	3.83	2223.5	2330.7	4.7494	2.36	1980.4	2055.9	4.3239
440	7.12	2613.2	2812.6	5.4494	5.44	2509.0	2683.0	5.2327
480	8.35	2780.8	3028.5	5.7446	7.22	2718.1	2949.2	5.5968
520	10.20	2906.8	3192.3	5.9566	8.53	2860.7	3133.7	5.8357
560	11.36	3015.7	3333.7	6.1307	9.63	2979.0	3287.2	6.0246
600	12.41	3115.6	3463.0	6.2823	10.01	3085.3	3424.6	6.1858
640	13.38	3210.3	3584.8	6.4187	11.50	3184.5	3552.5	6.3290
700	14.73	3346.1	3758.4	6.6029	12.73	3325.4	3732.8	6.5203
740	15.58	3433.9	3870.0	6.7153	13.50	3415.9	3847.8	6.6361
800	16.80	3563.1	4033.4	6.8720	14.60	3548.0	4015.1	6.7966
900	18.73	3774.3	4298.8	7.1084	16.33	3762.7	4285.1	7.0372

C-3 过冷液体水

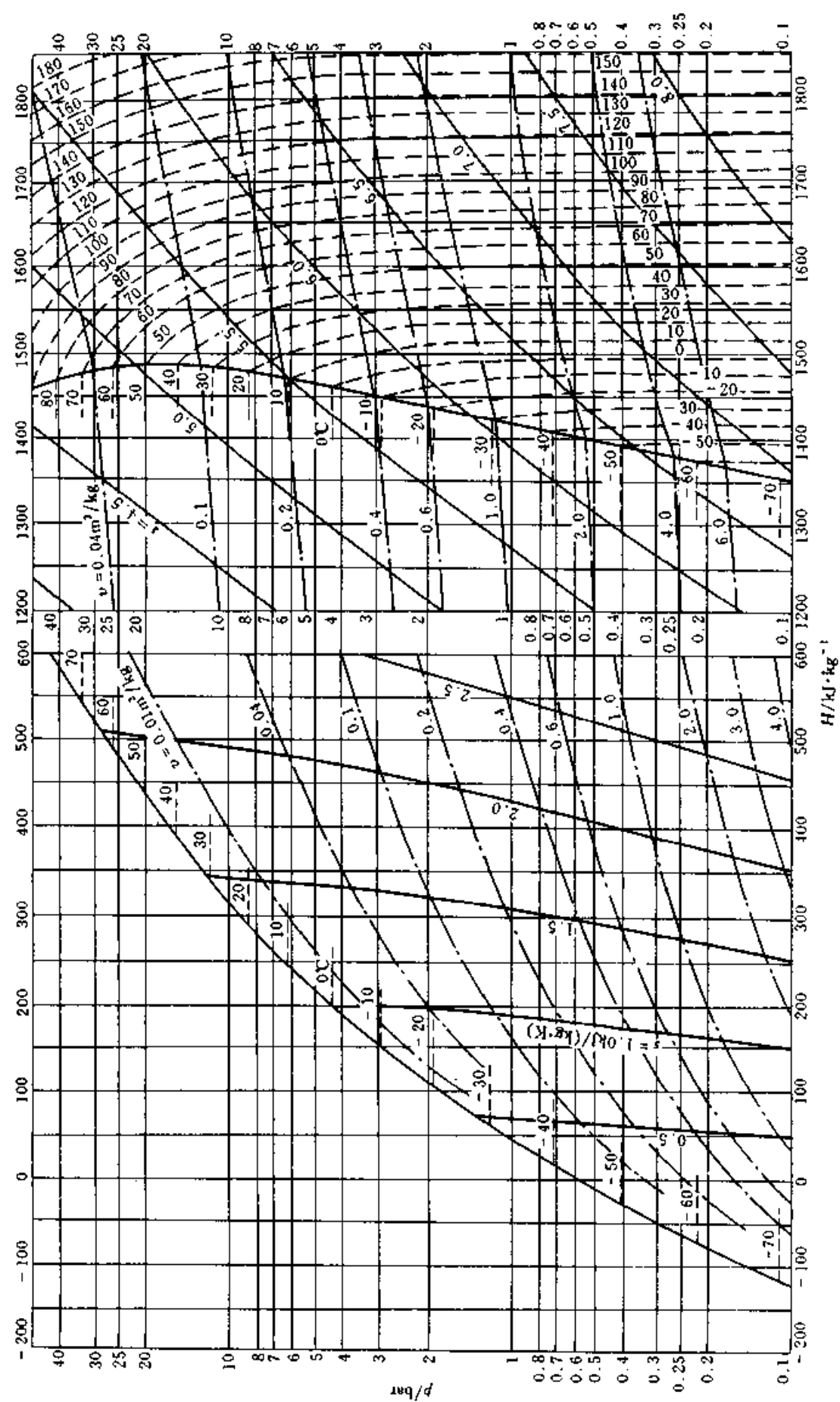
参考态是 0 °C 的饱和液相。

$T/^{\circ}\text{C}$	$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$U/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$S/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$U/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$S/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
	$25 \times 10^5 \text{Pa} (223.99^{\circ}\text{C})$				$50 \times 10^5 \text{Pa} (263.99^{\circ}\text{C})$			
20	1.0006	83.80	86.30	0.2961	0.9995	83.65	88.65	0.2956
40	1.0067	167.25	169.77	0.5715	1.0056	166.95	171.97	0.5705
80	1.0280	334.29	336.86	1.0737	1.0268	333.72	338.85	1.0720
120	1.0590	502.68	505.33	1.5255	1.0576	501.80	507.09	1.5233
160	1.1006	673.90	676.65	1.9404	1.0988	672.62	678.12	1.9375
200	1.1555	859.9	852.8	2.3294	1.1530	848.1	848.1	2.3255
220	1.1898	940.7	943.7	2.5174	1.1866	938.4	944.4	2.5128
饱和液	1.1973	959.1	962.1	2.5546	1.2859	1147.8	1154.2	2.9202
	$75 \times 10^5 \text{Pa} (290.59^{\circ}\text{C})$				$100 \times 10^5 \text{Pa} (311.06^{\circ}\text{C})$			
20	0.9984	83.50	90.99	0.2950	0.9972	83.36	93.33	0.2945
40	1.0045	166.64	174.18	0.5696	1.0034	166.35	176.38	0.5686
80	1.0256	333.15	340.84	1.0704	1.0245	332.59	342.83	1.0688
100	1.0397	416.81	424.62	1.3011	1.0385	416.12	426.50	1.2992
140	1.0752	585.72	593.78	1.7317	1.0737	584.68	595.42	1.7292
180	1.1219	758.13	766.55	2.1308	1.1199	756.65	767.84	2.1275
220	1.1835	936.2	945.1	2.5083	1.1805	934.1	945.9	2.5039
260	1.2696	1124.4	1134.0	2.8763	1.2645	1121.1	1133.7	2.8699
饱和液	1.3677	1282.0	1292.2	3.1649	1.4524	1393.0	1407.6	3.3596
	$150 \times 10^5 \text{Pa} (342.24^{\circ}\text{C})$				$200 \times 10^5 \text{Pa} (365.81^{\circ}\text{C})$			
20	0.9950	83.06	97.99	0.2934	0.9928	82.77	102.62	0.2923
40	1.0013	165.76	180.78	0.5666	0.9992	165.17	185.16	0.5646
100	1.0361	414.75	430.28	1.2955	1.0337	413.39	434.06	1.2917
180	1.1159	753.76	770.50	2.1210	1.1120	750.95	773.20	2.1147
220	1.1748	929.9	947.5	2.4953	1.1693	925.9	949.3	2.4870
260	1.2550	1114.6	1133.4	2.8576	1.2462	1108.6	1133.5	2.8459
300	1.3770	1316.6	1337.3	3.2260	1.3596	1306.1	1333.3	3.2071
饱和液	1.6581	1585.6	1610.5	3.6848	2.036	1785.6	1826.3	4.0139
	$250 \times 10^5 \text{Pa}$				$300 \times 10^5 \text{Pa}$			
20	0.9907	82.47	107.24	0.2911	0.9886	82.17	111.84	0.2899
40	0.9971	164.60	189.52	0.5626	0.9951	164.04	193.89	0.5607
100	1.0313	412.08	437.85	1.2881	1.0290	410.78	441.66	1.2844
200	1.1344	834.5	862.8	2.2961	1.1302	831.4	865.3	2.2893
300	1.3442	1296.6	1330.2	3.1900	1.3304	1287.9	1327.8	3.1741

附录 D 热力学性质图^[1,2]附图 D-1 R12(CCl₂F₂)的 ln p - H 图



附图 D-2 R 22(CHClF₂)的 $\ln p-H$ 图

附图 D-3 NH_3 的 $\ln p-H$ 图

附录 E 若干公式的推导

E-1 式 (4-69) 的推导

在 T 和 $n_i (i=1, 2, \dots, N)$ 一定的条件下, 使方程 (4-32) 对 p 求导 (当 $M=G$ 时)

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p}\right)_{T, \{y\}} = \frac{\partial}{\partial p} \left[\left(\frac{\partial G_t}{\partial n_i}\right)_{T, p, \{n\} \neq i} \right]_{T, \{n\}}$$

变换求导次序

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p}\right)_{T, \{y\}} = \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\left(\frac{\partial G_t}{\partial p}\right)_{T, \{n\}} \right]_{T, p, \{n\} \neq i}$$

由于式 (3-19) 知

$$\left(\frac{\partial G_t}{\partial p}\right)_{T, \{n\}} = V_t$$

所以

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial p}\right)_{T, \{y\}} = \frac{\partial}{\partial n_i} [V_t]_{T, p, \{n\} \neq i} = \bar{V}_i$$

继而写成微分形式

$$[d\bar{G}_i = \bar{V}_i dp]_{T, \{y\}}$$

再与等温, 等组成下的方程 (4-56) 结合, 得

$$\left[d\ln \hat{f}_i = \frac{\bar{V}_i}{RT} dp \right]_{T, \{y\}}$$

为避免无穷大数的出现, 和纯物质的逸度处理一样, 将上式两边减去一等式 $d\ln p = (1/p)dp$

$$d\ln \left(\frac{\hat{f}_i}{p} \right) = \frac{1}{RT} \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{p} \right) dp$$

上式从 $p=0$ 至 p 积分, 并注意到, 当 $p \rightarrow 0$ 时, $(\hat{f}_i/p) \rightarrow y_i$, 可以得到

$$\ln \left(\frac{\hat{f}_i}{x_i p} \right) = \ln \hat{\varphi}_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(\bar{V}_i - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (4-69)$$

E-2 式 (4-70) 的推导

先在 $T, \{n\}$ 一定的条件下, 式 (4-12) 对体积 V_t 求导, 得

$$\left(\frac{\partial A_t}{\partial V_t}\right)_{T, \{n\}} = -p$$

再在 $T, V_t, n_{j \neq i}$ 一定的条件下对 n_i 求导

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left[\left(\frac{\partial A_t}{\partial V_t}\right)_{T, \{n\}} \right]_{T, V_t, \{n\} \neq i} = - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{T, V_t, \{n\} \neq i}$$

变换积分次序

$$\frac{\partial}{\partial V_i} \left[\left(\frac{\partial A_i}{\partial n_i} \right)_{T, V_i, \{n\}_{\neq i}} \right]_{T, \{n\}} = - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V_i, \{n\}_{\neq i}}$$

由于

$$\left(\frac{\partial A_i}{\partial n_i} \right)_{T, V_i, \{n\}_{\neq i}} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\}_{\neq i}} = \bar{G}_i$$

所以

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial V_i} \right)_{T, \{n\}} = - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V_i, \{n\}_{\neq i}}$$

写成微分形式

$$\left[d\bar{G}_i = - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V_i, \{n\}_{\neq i}} dV_i \right]_{T, \{n\}}$$

结合式 (4-56) 可以得到

$$\left[d\ln \hat{f}_i = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V_i, \{n\}_{\neq i}} dV_i \right]_{T, \{n\}}$$

两边加上等式 $d\ln V_i = (1/V_i)dV_i$, 并注意到 $d\ln V_i = d\ln Z - d\ln p$, 得

$$d\ln \left(\frac{\hat{f}_i}{p} \right) + d\ln Z = \frac{1}{RT} \left[\frac{RT}{V_i} - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V_i, \{n\}_{\neq i}} \right] dV_i$$

从 $V_i = \infty$ 至 $V_i = V$ 积分, 并注意到当 $V_i \rightarrow \infty$ 时, 有 $Z \rightarrow 1$ 和 $(\hat{f}_i/p) \rightarrow y_i$, 可以得到

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[\frac{RT}{V_i} - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V_i, \{n\}_{\neq i}} \right] dV_i - \ln Z \quad (4-70)$$

E-3 证明 在 T, p 一定的条件下, 若二元溶液的组分 1 符合 Lewis-Randall 规则, 则组分 2 符合 Henry 规则。

在 T, p 一定的条件下, 由 Gibbs-Dubem 方程 (式(4-46))

$$x_1 d\ln \hat{f}_1 + x_2 d\ln \hat{f}_2 = 0$$

若组分 1 符合 Lewis-Randall 规则, 由式 (4-71) 得

$$\hat{f}_1 = f_1 x_1$$

考虑到 T, p 一定的条件下, f_1 是一个常数, 所以

$$d\ln \hat{f}_1 = d\ln f_1 + d\ln x_1 = d\ln x_1$$

代入式 (4-46), 则有

$$x d\ln x_1 + x_2 d\ln \hat{f}_2 = 0$$

考虑到 $dx_1 = -dx_2$, 所以有

$$d\ln \hat{f}_2 = d\ln x_2$$

积分并整理得

$$\hat{f}_2 = Cx_2$$

令积分常数 C 为 Henry, 则组分 2 符合 Henry 规则

$$\hat{f}_2 = H_{2,1}x_2$$

附录 F 热力学性质计算软件

F-1 项目

均相性质——PR 方程

纯物质饱和热力学性质——PR 方程

混合物的汽液平衡——PR 方程

——Wilson 方程

F-2 子菜单

均相性质——PR 方程

纯物质汽、液相性质

$$T, p \rightarrow V, Z, \ln \varphi_i, \frac{H - H^{\text{ig}}}{RT}, \frac{S - S_{p_0=p}^{\text{ig}}}{R}$$

$$T, V \rightarrow P, Z, \ln \varphi_i, \frac{H - H^{\text{ig}}}{RT}, \frac{S - S_{p_0=p}^{\text{ig}}}{R}$$

定组成混合物的汽、液相性质

$$T, p, \{x\} (\text{或} \{y\}) \rightarrow V, Z, \ln \varphi_i, \ln \hat{\varphi}_i, \frac{H - H^{\text{ig}}}{RT}, \frac{S - S_{p_0=p}^{\text{ig}}}{R}$$

$$T, V, \{x\} (\text{或} \{y\}) \rightarrow P, Z, \ln \varphi_i, \ln \hat{\varphi}_i, \frac{H - H^{\text{ig}}}{RT}, \frac{S - S_{p_0=p}^{\text{ig}}}{R}$$

纯物质饱和热力学性质——PR 方程

$$T \rightarrow p^s, V^{\text{sv}}, V^{\text{sl}}, \ln \varphi^{\text{v}}, \ln \varphi^{\text{l}}, \left(\frac{H - H^{\text{ig}}}{RT} \right)^{\text{sv}}, \left(\frac{H - H^{\text{ig}}}{RT} \right)^{\text{sl}}, \left(\frac{S - S_{p_0=p}^{\text{ig}}}{R} \right)^{\text{sv}}, \left(\frac{S - S_{p_0=p}^{\text{ig}}}{R} \right)^{\text{sl}}$$

$$p \rightarrow T, V^{\text{sv}}, V^{\text{sl}}, \ln \varphi^{\text{v}}, \ln \varphi^{\text{l}}, \left(\frac{H - H^{\text{ig}}}{RT} \right)^{\text{sv}}, \left(\frac{H - H^{\text{ig}}}{RT} \right)^{\text{sl}}, \left(\frac{S - S_{p_0=p}^{\text{ig}}}{R} \right)^{\text{sv}}, \left(\frac{S - S_{p_0=p}^{\text{ig}}}{R} \right)^{\text{sl}}$$

混合物的汽液平衡——PR 方程

等温泡点计算: $T, \{x\} \rightarrow p, \{y\}$;

等压泡点计算: $p, \{x\} \rightarrow T, \{y\}$;

等温露点计算: $T, \{y\} \rightarrow p, \{x\}$;

等压露点计算: $p, \{y\} \rightarrow T, \{x\}$ 。

混合物的汽液平衡——Wilson 方程

等温泡点计算: $T, \{x\} \rightarrow p, \{y\}$;

等压泡点计算: $p, \{x\} \rightarrow T, \{y\}$;

等温露点计算: $T, \{y\} \rightarrow p, \{x\}$;

等压露点计算: $p, \{y\} \rightarrow T, \{x\}$ 。

参 考 文 献

- [1] Keenan J. H., Keyes P. G., Hill P. G., Moore J. G., Steam Tables, New York, Wiley, 1969
- [2] 吴业正, 韩宝琦等编. 制冷原理及设备. 西安: 西安交通大学出版社, 1987

主要符号表

A	摩尔亥氏函数；界面面积	Q	热量，相互作用参数
a	模型参数；活度	q	面积参数
B	第二 virial 系数	R	普适气体常数
B_{ij}	交叉第二 virial 系数	r	链节数或聚合度
B^*	渗透压第二 virial 系数	S	摩尔熵；面积
b	模型参数	T	温度
C	热容	U	摩尔热力学能
c	模型参数	u	线速度
D	介电常数	V	摩尔体积
d	模型参数	v	分子体积
E	增强因子；系统的能量	W	功
e	质子电荷	X	局部组成
F	自由度；Faraday 常数	X	广义力
f	总逸度，保形参数	x	液相摩尔分数，干度
\hat{f}_i	混合物中组分 i 的分逸度	y	汽相摩尔分数
G	摩尔吉氏函数	Z	压缩因子
g	基于摩尔分数的渗透系数	z	配位数；总摩尔分数；电荷数
H	摩尔焓；Henry 常数	希腊字母	
h	保形参数	α	离解度；热胀系数
I	离子强度	(α)	研究流体
i	组分指数	β	模型参数
J	广义流	χ	Huggins 参数
K	平衡常数	γ	热压系数
k	相互作用参数；Boltzmann 常数	γ_i	溶液中组分 i 的活度系数
L	唯象系数	η	汽相分率；效率
M	摩尔质量；摩尔性质	δ	溶解度参数
M_i	混合物状态下纯组分 i 的性质 ($M = V, U, H, S, A, G, f, C_p, C_v$ 等)	θ	面积分数；形状因子；界面覆盖率
N	混合物的组分数	λ	相互作用能
N_A	Avogadro 常数	μ	化学势
N_p	数据点数	μ_j	Joule-Thomson 系数
n	物质的量	ν_i	物质 i 计量系数
p	压力；相数	π	界面压；渗透压
		ρ	密度

σ	界面张力	下标	
ϕ	形状因子; 基于质量摩尔浓度的渗透系数	att	引力
ϕ_i	组分 i 的体积分数	b	沸点
φ	逸度系数 (带下标时的含意同于 f)	cal	计算值
ξ	制冷系数	c	临界性质
ϵ	电容率	dev%	$(\text{cal}/\text{exp}-1) \times 100\%$
ω	偏心因子	exp	实验值或文献值
Γ_i	单位面积的吸附量	i	组分 i 的性质
$\Gamma_{i(0)}$	相对单位面积吸附量	id	理想功
A	活度系数模型相互作用参数	ij	ij 之间的相互作用
Φ	Poynting 因子	L	损失功
Δ	性质变化	MA	电解质
Ω	无量纲偏离性质	m	熔点
上标		N	净值
0	初值	p	等压
∞	无限稀释	r	对比性质
az	共沸点	rep	斥力
E	超额性质; 固液共熔点	rev	可逆
fus	熔化过程	S	溶剂
g	气相	s	轴功
ig	理想气体状态	T	等温
is	理想溶液	t	总性质
l	液相	V	等容
s	饱和状态; 固相	$\{n\}$	所有组分的物质的量保持不变
sub	升华过程	$\{n\}_{\neq i}$	除 i 之外的组分的物质的量保持不变
v	汽相	(n)	第 n 次迭代计算
vap	汽化过程	x	所有组分的摩尔分数保持不变
(r)	参考流体	0	环境状态 (基态)
(0)	简单流体作为参考流体	顶标	
		—	偏摩尔性质
		^	混合物中组分 i 的分逸度 (或逸度系数)